

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta stavební

Katedra stavebních hmot a diagnostiky staveb

Štúdium puzolanity a amorfného podielu metakaolínu v závislosti na teplote výpalu

Pucolanity and amorphous phase in metakaolin according to burning temperature

Študent:

Bc. Krajčová Lucia

Vedúci diplomovej práce:

Ing. Mec Pavel

Ostrava 2017

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Lucia Krajčová**
Studijní program: N3607 Stavební inženýrství
Studijní obor: 3607T021 Stavební hmoty a diagnostika staveb
Téma: Studium pucolanity a amorfního podílu v metakaolínu v závislosti na
teplotě výpalu
Pucolanity and amorphous phase in metakaolin according to burning
temperature
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Pro účely diplomové práce bude vyroben metakaolín z kaolínu Sedlec-Ia při teplotách výpalu 400-1000°C s odstupem 100°C.
2. Jednotlivé vzorky budou semlety a sedimentovány na stejnou velikost částic pro zamezení vlivu měrného povrchu metakaolínu.
3. Vzorky metakaolínu budou studovány z hlediska pucolánové aktivity pomocí několika metod. Zkoumán bude také amorfní podíl ve vzorcích.
4. Vyhodnocení výsledků bude provedeno z hlediska závislosti amorfního podílu, pucolánové aktivity a teploty výpalu.

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] ČSN EN 196-5 :Metody zkoušení cementu - Část 5: Zkoušení pucolanity pucolánových cementů, Český normalizační institut, Praha, 2011
- PAYÁ, J, J MONZÓ, M.V BORRACHERO, A MELLADO a L.M ORDOÑEZ. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. Cement and Concrete Research [online]. 2001, 31(2), 227-231
- [2] Moropoulou, A., Bakolas, A., Aggelakopoulou, E.: Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis, Thermochimica Acta, 420 , pp 135-140, Elsevier, 2004
- [3] Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, R.C.: Comparison of test methods to assess pozzolanic activity, Cement and Concrete Research, 32, pp 121-127, Elsevier, 2010
- [4] Metakaolin - measuring the total quantity of fixed Calcium Hydroxide (Chapelle test modified), url:<http://metakaolin.info>
- BAKAR, Rohani Abu, Rosiyah YAHYA a Seng Neon GAN. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. Procedia Chemistry [online]. 2016, 19, 189-195

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavel Mec**

Datum zadání: 28.02.2017

Datum odevzdání: 30.11.2017


doc. Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D.

vedoucí katedry



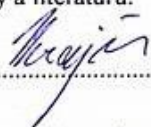

prof. Ing. Radim Čajka, CSc.

děkan fakulty

Miestoprísažné prehlásenie

Prehlasujem, že som celú diplomovú prácu včetně príloh vypracovala pod vedením vedúceho diplomovej práce a uviedla som všetky použité podklady a literatúru.

V Ostrave 28.11.2017


.....
Podpis študenta

Prehľadujem, že

- bola som zoznámená s tým, že na moju diplomovú prácu sa plno vzťahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, najmä § 35 – užitie diela občianskych a náboženských obrátov, v rámci školských predstavení a užitia diela školského a § 60 – školské dielo.
- beriem na vedomie, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (ďalej len VŠB-TUO) má právo nezárobkovo ku svojej vnútornej potrebe diplomovú prácu použiť (§ 35 odst. 3).
- súhlasím s tým, že jeden výtlačok diplomovej práce bude uložený v Ústrednej knižnici VŠB-TUO k prezentačnému nahliadnutiu. Súhlasím s tým, že údaje o diplomovej práci budú zverejnené v informačnom systéme VŠB-TUO.
- bolo dojednané, že s VŠB-TUO, v prípade záujmu z jej strany, uzavriem licenčnú zmluvu s oprávnením použiť dielo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bolo dojednané, že použiť svoje dielo – diplomovú prácu alebo poskytnúť licenciu k jej využitiu môžu len so súhlasom VŠB-TUO, ktorá je oprávnená v takom prípade odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré boli VŠB-TUO na vytvorení diela vynaložené (až do ich skutočnej výšky).
- beriem na vedomie, že odovzdaním svojej práce súhlasím so zverejnením svojej práce podľa zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o zmene a doplnení ďalších zákonov (zákon o vysokých školách), v znení neskorších predpisov, bez ohľadu na výsledok jej obhajoby.

V Ostrave 28.11.2017


.....
Podpis študenta

Anotácia

KRAJČOVÁ, Lucia. Štúdium puzolanity a amorfného podielu metakaolínu v závislosti na teplote výpalu. Ostrava, 2017. Diplomová práca. VŠB – Technická univerzita Ostrava, 74 strán. Vedúci práce Ing. Pavel Mec.

V súčasnosti sa vo veľkej miere používajú puzolánové materiály ako náhrada portlandského slínku, v dôsledku obrovského množstva spotrebovanej energie a surovinových zdrojov pri výrobe portlandského slínku. Produkcia cementov s prímiesou puzolánu, ako alternatíva k portlandskému cementu má okrem ekologických a energetických výhod aj mnohé iné, ako napríklad zvýšenie pevností, odolnosť proti mrazu, odolnosť voči síranom a iným agresívnym látkam.

Cieľom diplomovej práce bolo preskúmať puzolanitu a amorfný podiel metakaolínu v závislosti na teplote výpalu. Téma bola zvolená na základe rôznych tvrdení o najvhodnejšej teplote výpalu metakaolínu z hľadiska jeho reaktivity.

Kľúčové slová

Puzolánová aktivita, puzolán, pevnosť, analýza, metakaolín, amorfný podiel, oxid kremičitý

Annotation

KRAJČOVÁ, Lucia. Study of puzzolanity and amorphous proportion of metakaolin in dependence on firing temperature. Ostrava, 2017. Diploma thesis. VŠB - Technical University of Ostrava, 76 pages. Supervisor Ing. Pavel Mec.

Currently, puzzles are used extensively as a substitute for Portland clinker due to the huge amount of energy consumed and raw materials in the production of Portland clinker. The production of cement with puzzles, as an alternative to Portland cement, has, in addition to ecological and energy benefits, many other benefits, such as strength, frost resistance, sulphate resistance and other aggressive substances.

The aim of the diploma thesis was to examine the puzzolanity and the amorphous content of metakaolin depending on the firing temperature. The topic was chosen based on various assertions about the most suitable burning temperature of metakaolin in terms of its reactivity.

Key word

Pozzolanic activity, pozzolan, strength, analysis, metakaolin, amorphous fraction, silica

Obsah

1 Úvod	9
2 Puzolány	10
3 Prírodné puzolány	11
3.1. Vulkanické puzolány	11
3.1.1. Spevnené vulkanické puzolány	11
3.1.2. Nespevnené vulkanické puzolány	12
3.1.3. Sedimentárne puzolány	12
4 Technogénne puzolány	13
4.1. Vysokoteplotné (klasické) elektrárenské popolčeky	13
4.2. Nízkoteplotný (fluidný) popolček	15
4.3. Popol z ryžových šupiek	16
4.4. Popol z bagasy	16
4.5. Kremičité úlety, mikrosilika	17
4.6. Nanosilika	18
4.7. Metakaolín	19
5 Puzolánová aktivita	21
6 Metódy stanovenia puzolánovej aktivity	22
7 Praktická časť	24
8 Výroba metakaolínu	25
8.1. Pyknometrická skúška	27
8.2. Úprava veľkostí častíc sedimentáciou	28
8.3. Stanovenie veľkosti častíc	29
9 Metódy skúšania	33
9.1. Chapelle test	33
9.1.1. Príprava vzoriek pre Chapelle test	33
9.1.2. Titrácia	35
9.2. Kreshkova metóda	38
9.2.1. Príprava vzoriek	38
9.2.2. Titrácia	38
9.3. Stanovenie amorfného podielu rozpustením v hydroxide	41
9.3.1. Priebeh skúšobnej metódy	41

9.3.2. Röntgenova spektrometria	43
9.4. Skúška pevností v ťahu ohybom a v tlaku na stvrdlej cementovej zmesi	44
9.4.1. Príprava skúšobných telies.....	45
9.4.2. Skúšanie	46
9.5. Kalorimetria.....	50
9.6. Termická analýza.....	51
9.6.1. Princíp výpočtu zastúpenia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vo vzorkách (vápno/metakaolín).....	52
10 Vyhodnotenie	57
11 Záver.....	59
12 Poďakovanie.....	60
13 Zoznam použitej literatúry	61
14 Zoznam tabuliek	63
15 Zoznam obrázkov	64
16 Zoznam grafov	65
17 Zoznam rovníc a vzorcov	65
18 Zoznam príloh	66

1 Úvod

Celosvetovým trendom pri výrobe cementu je snaha maximálne využiť neslínkové materiály a znižovať množstvo portlandského slínku na tonu cementu. Trend vznikol v dôsledku obrovského množstva spotrebovanej energie a surovinových zdrojov pri výrobe portlandského slínku. Ako vhodným riešením náhrady portlandského slínku sa v súčasnosti vo veľkej miere používajú puzolánové materiály. Produkcia cementov s prímесou puzolánu, ako alternatíva k portlandskému cementu má okrem ekologických a energetických výhod aj mnohé iné, ako napríklad zvýšenie pevností, odolnosť proti mrazu, korózii, odolnosť voči síranom a iným agresívnym látkam, ako sú minerálne a organické kyseliny. Použitím aktívnych prímесí do betónu (popolček, metakaolín, nanosilika,....) môžeme teda vytvoriť cement s predpokladom dosiahnutia kvalitného a zároveň úspornejšie vyrobeného betónu.

Cieľom diplomovej práce bolo preskúmať puzolanitu a amorfný podiel metakaolínu v závislosti na teplote výpalu. Téma bola zvolená na základe rôznych tvrdení o najvhodnejšej teplote výpalu metakaolínu z hľadiska jeho reaktivity.

Teoretickou časťou diplomovej práce bol vysvetlený a bližšie popísaný pojem puzolánová aktivita, puzolán, jeho význam a pôsobenie v stavebníctve, jeho vlastnosti, rozdelenie a formy puzolánov.

Úlohou praktickej časti bola výroba metakaolínu pri teplote výpalu 400-1000 °C s odstupom 100 °C a skúmanie jeho reaktivity. Reaktivita metakaolínu sa posudzovala na základe jeho puzolánovej aktivity z výsledkov experimentálne prevedených skúšok a to, Chapelle test, skúška pevností, termická analýza a kalorimetria, a amorfného podielu stanoveného pomocou Kreshkovej metódy a rozpustením metakaolínu v hydroxide draselnom. Na základe prevedných skúšobných metód boli jednotlivé výsledky spracované a vyhodnotené.

2 Puzolány

Puzolánové látky sa zaraďujú medzi aktívne prímеси, ktoré vďaka svojmu zloženiu aktívne prispievajú k vývinu pevnosti cementového tmelu. Puzolánom nazývame všetky anorganické látky, ktoré v jemne pomletej forme za prítomnosti vody a hydroxidu vápenatého $Ca(OH)_2$, resp. oxidu vápenatého CaO obsiahnutého vo vápne alebo v cemente tuhnú, tvrdnú pri bežnej teplote a sú stále na vzduchu i vo vode. Samy o sebe netuhnú a netvrdnú. Majú vysoký obsah amorfného oxidu kremičitého SiO_2 a oxidu hlinitého Al_2O_3 , vďaka ktorému za prítomnosti vody a hydroxidu vápenatého $Ca(OH)_2$ alebo oxidu vápenatého CaO sa vytvára C-S-H (Kalcium Silikát Hydrát) gél, pevné spojenie medzi zrnami. Z chemického hľadiska vnášajú do zmesi hydraulické zložky (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) a tým sú zlúčeniny odolnejšie proti pôsobeniu kyslého prostredia. [1]

Použitie puzolánov v zmesných cementoch má za následok dosiahnutie vyššej pevnosti, nízku priepustnosť, väčšiu odolnosť voči mrazu, korózii, síranom a iným agresívnym látkam, v porovnaní s portlandským cementom vo väčšine prípadoch zlepšuje stabilitu a v neposlednom rade ich použitie aj znižuje samotnú cenu betónov. O použití puzolánu ako prímеси rozhoduje práve jeho aktivita, ktorú skúšame pomocou rôznych laboratórnych metód a skúšok. Kryštalické fázy puzolánu reagujú len zanedbateľne v porovnaní so sklenou amorfnou fázou. Na reaktivnosť puzolánu má vplyv mnoho premenných ako napr. pomer v zmesi vápno (cement)/puzolán, obsah vody v zmesi, chemické zloženie, teplota, druh puzolánu. [10]

Z historického hľadiska boli pôvodným puzolánovým materiálom vyvreliny, ktoré sa nachádzali v blízkosti sopky Vesuv pri meste Puzzuli, od ktorého je odvodený aj názov. Dlhodobou bolo používanie puzolánov lokalizované predovšetkým na území Talianska a Grécka, kde sa vyskytujú početné náleziská prírodných puzolánov. Tu aj Rimania používali do zmesi s vápnom popol zo sopiek. Tieto materiály sa hojne vyskytovali v okolí Neapolu, Ríma na ostrove Santoriny a na niektorých miestach vo Francúzsku a Nemecku.

Puzolány rozdeľujeme podľa: [1]

- zloženia: obsah kremičitanov, hlinitanov a hlinitokremičitanov (mikrosilika, metakaolín)
- pôvodu: prírodné (tufy, kremelína), technogénne (popolček, metakaolín, nanosilika)

3 Prírodné puzolány

Prírodné puzolány sú vulkanického pôvodu (tufy) alebo sú to sedimenty (kremelina, tufity) s daným chemicko-mineralogickým zložením. Jedná sa najmä o horniny a zeminy, ktoré stačí vysušiť pri teplote 150 °C a jemne zomlieť a môžu byť použité. Medzi prírodné puzolány patria tufy, tufity, pemza, diatomitová zemina, spongility, perlit, kremelina a opálové íly. Sopečné materiály sú zvyčajne veľmi jemné a vysoko reaktívne. Za stredne reagujúce môžeme označiť pemzu, čadič, chalcedony, opály, živce a sľudy. [2]

3.1. Vulkanické puzolány

Prírodné puzolány vulkanického pôvodu obsahujú kremeň, živce, pyroxeny, olivín, sľudu, analcim, anortit, diopsit, ílové minerály a skelnú fázu v množstve 50 až 97 %. Vznikli následkom sopečných erupcií. V dôsledku rýchleho poklesu tlaku počas erupcie došlo k uvoľneniu pôvodne rozpustených plynov v tekutej magme a k vzniku veľkého množstva mikroskopických kanálikov a pórov, ktoré vytvárajú v častici mikroporéznu štruktúru. V atmosfére podľahli častice procesu rýchleho schladenia, preto sú sklenej fázy. Neexplozívne erupcie produkujú vulkanické popoly bez puzolánovej aktivity alebo len s veľmi malou puzolánovou aktivitou, pretože nedochádza k rýchlemu schladeniu a tak sa nezamedzí kryštalizácii magmatu. [3]

3.1.1. Spevnené vulkanické puzolány

Zásoby vulkanických puzolánov (Obr. 1) sa vyskytujú dohromady s kompaktnými vrstvami (tufy), ktoré vznikli zvetrávaním a následným spevňovaním nesúdržného pyroklastického materiálu, tzv. tefry. Zvetrávanie je možnou príčinou zeolitizácie, prípadne vzniku ílov (hlín), pričom môže dôjsť k transformácii vulkanickej skloviny do zeolitických alebo ílových minerálov. Tufy teda často obsahujú aj určité množstvo zeolitov (aluminosilikátov) a ílových minerálov. [3]



Obr. 1 Textúra vulkanickej tufy [20]

3.1.2. Nespevnené vulkanické puzolány

Do tejto skupiny spadajú talianske puzolány, ktoré nie sú označované ako „santorinské zeminy“. Ďalej sem radíme nespevnené sklovité ryolity, nachádzajúce sa na území USA, Indie a Turecka. [3]

3.1.3. Sedimentárne puzolány

Medzi puzolány sedimentárneho pôvodu radíme predovšetkým biochemické kremité sedimenty (Obr. 2), ako sú napr. rozsievkové zeminy (diatomit), ílové minerály (skupiny montmorillonitu), ktoré sú schopné reagovať v prítomnosti vody s vápnom za vzniku hydratovaných kremičitanov a hlinitanov vápenných. Ich nevýhodou je, že neúmerne zvyšujú potrebu zámesovej vody a znižujú výsledné pevnosti mált či betónov. Najväčšie zásoby diatomitu sú v Kalifornii, na území Ruska, v Kanade, Nemecku a Alžírsku. Diatomitová zemina, ktorá je znečistená tzv. „moler“, sa skladá prevažne zo zmesi montmorillonitov a kremičitých schránok rozsievok. Takéto zdroje sa nachádzajú na území Dánska „dánsky moler“, kde sa využívala kremelina surová alebo upravená kalcináciou. [3] Na území Českej republiky sa nachádzajú ložiská kremelín napr. v Českobudejovickej pánvi, Třeboňskej pánvi. [4] Rozsievkové zeminy sú vysoko puzolánovo aktívne, vzhľadom k vysokému obsahu amorfného SiO_2 a vďaka veľkému mernému povrchu. Nevýhodou môžu byť zvýšené nároky na zámesovú

vodu zapríčinenou veľkým merným povrchom a pórovitosťou častíc. Na druhej strane malá dávka diatomitu zlepšuje plasticnosť mált, betónu a redukuje ich krvácanie (odlučovanie vody). [5]



Obr. 2 Diatomit (kremelina) [21]

4 Technogénne puzolány

Puzolánové materiály sa v ostatných zemiach začali viac používať až v nedávnej dobe a to hlavne v dôsledku využitia niektorých odpadných materiálov, napr. popolčeka, kremičitého úletu, jemne mletej tehly.

4.1. Vysokoteplotné (klasické) elektrárenské popolčky

Uhlie namleté na jemný prášok, ktorý sa vysuší odpadným teplom, spolu s predhriatym vzduchom je vháňané do spaľovacej komory, kde horí pri teplote 1400-1600 °C. Zbytkom po tomto type spaľovania je troska, ktorá padá na dno kotla a úletový popolček, ktorý je unášaný spalinami a separovaný v odľučovačoch. Popolčky majú premenlivé chemické zloženie, mineralogické a granulometrické zloženie podľa druhu spaľovaného uhlia, lokality, spaľovacieho procesu a spôsobu odlučovania z exhalátov. Elektrostatické odľučovacie zariadenie (Obr. 3) využíva síl vznikajúcich v elektrostatickom poli pri vysokom napätí. Tento

typ zariadenia dosahuje odlučovania až 99 %. mechanické odlučovanie prebieha na tkaninových filtroch, ktoré sú zo špeciálnych vlákien odolávajúcich vysokým teplotám. Popolček z čierneho uhlia má menšiu variabilitu vlastností a ako prímies do betónu je vhodnejší než popolček z hnedého uhlia. Popolčeky z čierneho uhlia väčšinou obsahujú sklenené guľičky podobnej veľkosti zrnám cementu. Popolčeky z hnedého uhlia majú nepravidelný tvar zrn. Využitie popolčeku ako aktívnej prímiesi je závislé na jeho reaktivite, ktorá je závislá na množstve SiO_2 v sklenenej fáze. Negatívny vplyv na reaktivnosť majú spáliteľné látky, tzv. strata žíhaním. Reaktivnosť sa prejavuje veľmi pomaly, prakticky je zistiteľná až po viac než 28 dňoch, v niektorých prípadoch sa môže jednať aj o roky.

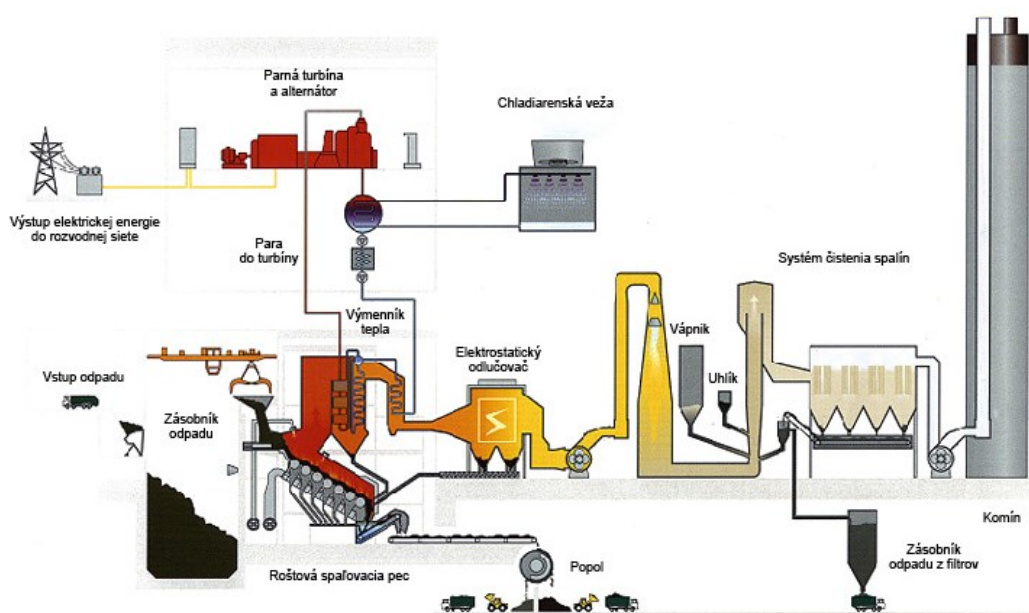
Používa sa pre zlepšenie reologických vlastností čerstvého betónu, zlepšuje odolnosť betónu v chemicky agresívnom prostredí a znižuje cenu betónu, pretože je lacnejší ako cement. Môže zastúpiť až 30% z hmotnosti cementu. [6]

Norma ČSN EN 450–1 [22], charakterizuje popolček ako jemný prášok, ktorý je tvorený z malých sklovitých guľovitých častíc vznikajúcich pri spaľovaní práškoveho uhlia. Tento vzniklý prášok má puzolánové vlastnosti a je tvorený prevažne z SiO_2 a Al_2O_3 . Jedná sa o častice guľovitého skleného charakteru o priemere 1 až 150 μm so špecifickým povrchom 200 až 600 m^2/kg . Obsah SiO_2 sa pohybuje okolo 45 %, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ okolo 35 % a CaO až 20 %. Z mineralogického hľadiska sa jedná hlavne o amorfný SiO_2 a mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Podľa ASTM C618 [23] rozlišujeme popolčeky na dva typy:

- **typ F (kremičitý popolček)** vzniká zo spaľovania antracitu alebo veľmi kvalitného hnedého uhlia. Zloženie tohoto typu obsahuje $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ okolo 70 % a CaO menej ako 10 % (v ČR sa pohybuje do 3 %). Tento popolček má puzolánové vlastnosti a reakcia prebieha za prítomnosti $Ca(OH)_2$.

- **typ C (vápenatý popolček)** vzniká spaľovaním mladého hnedého uhlia a lignitu. Popolček tohoto typu obsahuje $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ okolo 50 % a obsah CaO je väčší ako 20 %. Samotný popolček má vzhľadom k vysokému obsahu aktívneho CaO hydraulické vlastnosti a nepotrebuje aktivátor. Ako bolo vyššie uvedené, jednotlivé vysokoteplotné popolčeky majú premenlivé chemické zloženie.

Náhrada cementu v betóne popolčekom má za následok znižovanie vývoja hydratačného tepla a pomalší nárast pevností. Nárast pevností do 28 dní je nižší ako pri betóne bez použitia prímеси, teda iba z portlandského cementu. Značnejší nárast oproti referenčnému betónu (bez použitia prímеси) môžeme pozorovať medzi 28 až 90 dňami. Keďže sa puzolánové vlastnosti popolčeka prejavujú výraznejšie až po 28 dňoch zranie betónu, vyplňujú vznikajúce hydratačné produkty puzolánových reakcií póry vzniklé pri hydratácii do 28 dní a znižujú pórozitu betónu a zároveň menia väčšie póry na menšie. Nezreagovaný popolček v cementovej matrici má efekt mikroplniva, vďaka tomu zlepšuje hutnosť cementovej matrice. [6]



Obr. 3 Systém elektrostatických odlučovačov [24]

4.2. Nízкотеплотný (fluidný) popolček

Nízкотеплотné popolčeky sú popolčeky vzniknuté pri tzv. fluidnom spaľovaní kedy je uhlie pomleté na častice s veľkosťou okolo 20 mm a spoločne s vápencom je vedené do spaľovacej komory fluidného kotla, kde dochádza k spaľovaniu pri teplote 700 – 900 °C . Toto spaľovanie prebieha vo vznesení v tzv. fluidnom lôžku, ktoré vzniká prúdom vzduchu vháňaným spod vrstvy popola, vápenca a inertného piesku. Tieto popolčeky vo väčšine prípadoch nespĺňajú požiadavky ČSN EN 450-1 [22] a to vzhľadom k vyššiemu obsahu voľného CaO a SO_3 . Teploty spaľovania sú nižšie ako pri klasickom spaľovaní, nezreagovaný CaO je prítomný

vo forme mäkkého páleného vápna, teda je reaktívny. Pre fluidné popolčeky je charakteristický nízky obsah taveniny.

U fluidných popolčekov sa výraznejšie prejavuje kolísanie vlastností, najmä chemického zloženia, mernej hmotnosti a ostatných parametrov, spôsobené nestabilitou spaľovacieho procesu a variabilitou vlastností vstupných komponentov (uhlie, odsírovacie činidlá). Fluidné popolčeky sa začínajú používať ako jedna z prísad do cementu a uvažuje sa o ich využití do betónu ako čiastočnej náhrady klasického (vysokoteplotného) popolčeka. [6]

4.3. Popol z ryžových šupiek

Popol z ryžových šupiek je zložený prevažne z amorfneho SiO_2 (85-90 %). Zloženie šupiek je približne 50 % celulózy, 30 % lignínu a 20 % oxidu kremičitého. Pri ich kontrolovanom spaľovaní dochádza k odstráneniu lignínu a celulózy, preto samotný popol obsahuje veľkú väčšinu oxidu kremičitého SiO_2 [7]. Šupky vznikajú ako odpad po spracovaní ryže. Hlavne v Číne a Indii sú následne využívané pri výrobe elektriny ako palivo do kotlov. Pre dosiahnutie čo najlepších puzolánových vlastností, musí spaľovanie prebiehať pri teplotách nižších ako 700 °C. Popol je šedej až čiernej farby, sfarbenie je spôsobené predovšetkým nespáleným uhlíkom, čo sa tiež dá ovplyvniť technológiou spaľovania. [8]

4.4. Popol z bagasy

Predovšetkým v subtropických oblastiach je doménou pestovanie cukrovej trstiny, kde produktom je trstinový cukor. Odpadom z výroby trstinového cukru sú rozdrvené steblá cukrovej trstiny, nazývané tzv. Bagasa. Bagasa sa spaľuje za účelom výroby elektrickej energie, kde vzniknutý popol má veľmi dobré puzolánové vlastnosti. Najlepších vlastností dosahuje kontrolovaným spaľovaním pri teplote 800-1000 °C a čase 20 minút. Toto sú ideálne podmienky, ktorých sa ani zďaleka nedosahuje pri spaľovaní v rafinériách. Nevýhodou sa potom stáva veľká strata žíhaním. [9]

4.5. Kremičité úlety, mikrosilika

Kremičité úlety vznikajú ako odpad pri výrobe prvkového kremíka alebo zliatin obsahujúcich kremík v elektrickej oblúkovej peci. V peci je ruda pálená spoločne s uhlím, kremeňom a drevenými trieskami. Pri vysokých teplotách dochádza k odparovaniu SiO_2 , ktorý následne kondenzuje. Kremičité úlety majú svetlo až tmavo šedú farbu, objemová hmotnosť sa líši podľa druhu dodávky. Dodávajú sa ako jemný prášok ($\rho = 130 - 430 \text{ kg/m}^3$), suspenzie ($\rho = 1300-1400 \text{ kg/m}^3$) alebo granulované v zmesi s vodou a trochou cementu ($\rho = 400-700 \text{ kg/m}^3$). Obsahujú 80 až 98 % amorfného SiO_2 . Tvar zrn je guľový o priemere $1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, pri mernom povrchu $15000-25000 \text{ m}^2/\text{kg}$. Vzhľadom k svojej jemnosti môže vyplňovať medzery medzi zrnami cementu, lepšie reagovať a zlepšovať pevnosti tranzitných zón na povrchu kameniva.

Kremičité úlety zlepšujú tiež vlastnosti čerstvého betónu. Ich použitím sa predchádza odmiestneniu vody (bleeding) a zlepšuje sa čerpatel'nosť. U zatvrdnutého betónu sa vďaka lepšej hutnosti cementového kameňa zlepšuje odolnosť proti vplyvom chemického agresívneho prostredia, zlepšuje sa aj odolnosť proti zmrašťovaniu a vzniku mikrotrhlín. [7] Puzolánovou reakciou dochádza k znižovaniu pH v cementovom tmele podľa rovnice $SiO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CSH$ fáze, preto je optimálna dávka kremičitých úletov stanovená maximálnym pomerom k cementu na hodnotu $\leq 0,11$, aby nedošlo k zníženiu pH pod 11,5 a tým k zníženiu pasivácie oceľových výstuží. [10]

Použitie kremičitých úletov má dopady aj na ďalšie vlastnosti [11]:

- urýchl'uje hydratáciu cementu počas prvých štádií hydratácie a poskytuje kryštalizačné zárodky, vďaka ktorým sa môžu hydratačné produkty z roztokov rýchlejšie vyzrážať
- dochádza k lepšiemu obaleniu častíc plniva, zaplňuje medzery medzi zrnami cementu, rovnako ako cement zaberá medzery medzi kamenivom, čím prispieva k vytvoreniu hutnejšej štruktúry
- vzhľadom k vysokému mernému povrchu kremičitých úletov stúpa spotreba zámesovej vody, z tohoto dôvodu je pre udržanie nízkeho vodného súčiniteľa nutné použitie superplastifikátorov
- vysoko reaktívny puzolán, v dostatočnej dávke po čase vyviaže všetok $Ca(OH)_2$

- zlepšuje pevnosť medzi cementovým tmelom a kamenivom
- vďaka menšej veľkosti pórov je betón horšie priepustný pre vodu, čo vedie k zvýšeniu jeho trvanlivosti
- mierne znižujú pH pórového roztoku, ale nie do takej miery, aby bola vložená výstuž ohrozená koróziou
- zvyšuje rýchlosť hydratácie, najmä prispieva k rýchlejšej hydratacii alitu, počiatočný vývin tepla je zosilnený prítomnosťou aktívneho oxidu kremičitého SiO_2 [12]

4.6. Nanosilika

Ide o syntetickú kyselinu kremičitú s podielom amorfného oxidu kremičitého SiO_2 viac ako 99 % a veľkosťou pevných častíc v rozmedzí 1 až 50 nm, teda o niekoľko rádov menších, než je veľkosť zŕn mikrosiliky. Vynikajúcu reaktivitu zaručuje extrémne vysoký merný povrch. Nanosilika sa dodáva buď suchá v podobe zbalkov alebo ako koloidné suspenzie. Druhá spomínaná varianta má jednak väčší merný povrch ($80\,000\,m^2/kg$) a jednak sa lepšie rozmiešava. Suchá forma dosahuje hodnoty merného povrchu len $40\,000\,m^2/kg$ a ťažko sa v zmesi rozmiešava, čím môže do značnej miery stratiť svoj potenciál.

Rovnako ako mikrosilika aj nanosilika je mimoriadne dobrý puzolán s veľkým merným povrchom, respektíve malou veľkosťou častíc. Nanočastice sa tiež môžu správať ako kryštalizačné centrá cementových hydrátov, čím značne urýchľujú hydratačné reakcie a zároveň ako nanofiler, vyplňajúci medzery medzi cementovými zrnami, tým ešte viac redukujúci pórovitosť. Nanosilika tiež podnecuje vznik menších kryštálov novotvarov. To má za následok lepšiu súdržnosť častíc hmoty a z toho vyplývajúce zvýšenú odolnosť proti vzniku mikrotrhlín. [6]

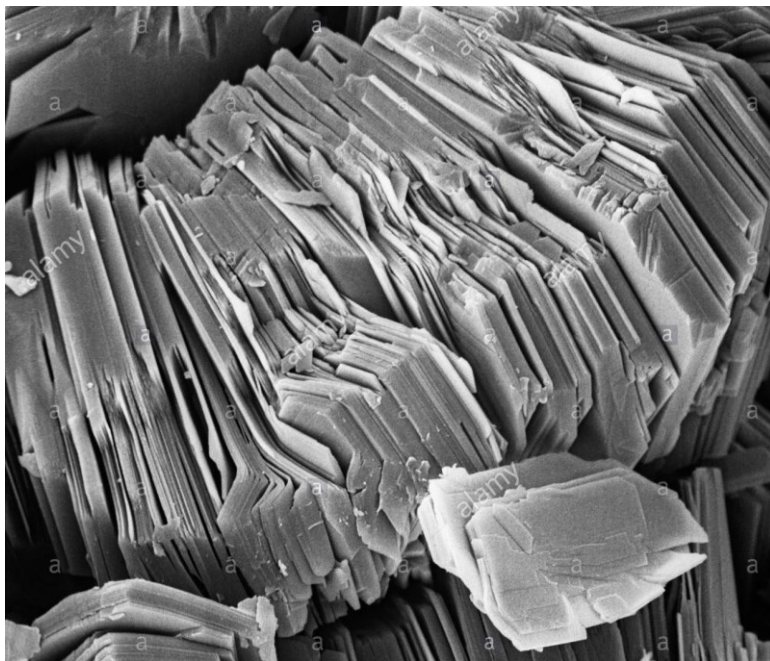
Dokázalo sa, že nanosilika zvyšuje rýchlosť hydratácie trikalciúmsilikátu (C3S-alit). Vzorky obsahujúce 1 až 5 hm.% nanosiliky preukázali, že nanosilika ovplyvňuje najmä počiatok tvorby kalciumhydrosilikátového (C-S-H) gélu. Na jeho konečné množstvo veľký vplyv nemá. V C-S-H géle sa tiež vďaka nano- SiO_2 formujú väčšie silikátové reťazce, čo má

opäť pozitívny vplyv na pevnosť kompozitu. So zvyšujúcim sa prídavkom nano- SiO_2 (1-5 hm.%) dochádza k nárastu pevností kompozitu. Puzolánová reakcia čistého nano- SiO_2 dosahuje po troch dňoch rovnakej úrovne puzolánovej reakcie ako elektrárenský popolček po dvoch rokoch. [13]

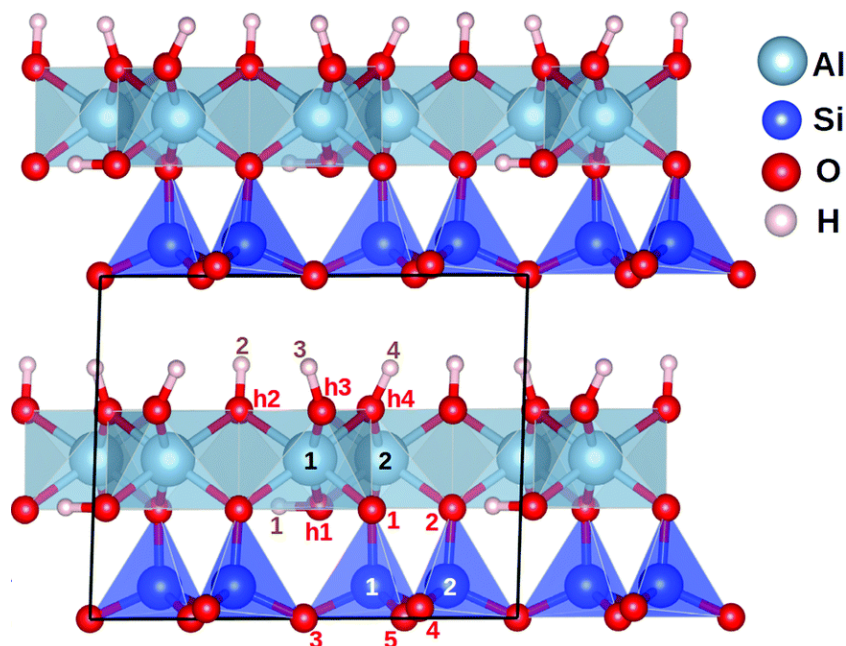
4.7. Metakaolín

Metakaolín je produkt vyrobený z ílovej suroviny kaolínu (Obr. 6). Kaolín je tvorený prevažne ílovým minerálom kaolinitom $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ktorý sa pri výpale 600-900 °C prevedie na bezvodý metakaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Čiastočky kaolinitu pozostávajú približne z 50 silikátových vrstiev (Obr. 4), ktoré sú spojené van der Waalsovými väzbami a vodíkovými väzbami. Každú z vrstiev tvorí tetraedrický SiO_4 a oktaéder osahujúci Al^{3+} ión. Kaolinit je jedným z najrozšírenejších prírodným zdrojom hliníka Al a kremíka Si. [17] [19]

Pri prosece výpalu dochádza k odstráneniu vody z kryštálovej mriežky (Obr. 5) kaolinitu. Odvodnenie je spôsobené vývinom pary spôsobujúcej silne poréznu štruktúru metakaolínu. Po zmene štruktúry a po uvoľnení vody sa oxid kremičitý SiO_2 a oxid hlinitý Al_2O_3 nachádza v nestabilnom amorfnom stave, čiže narušenie od kaolinitu metakaolín nemá kryštalovú štruktúru. [14]



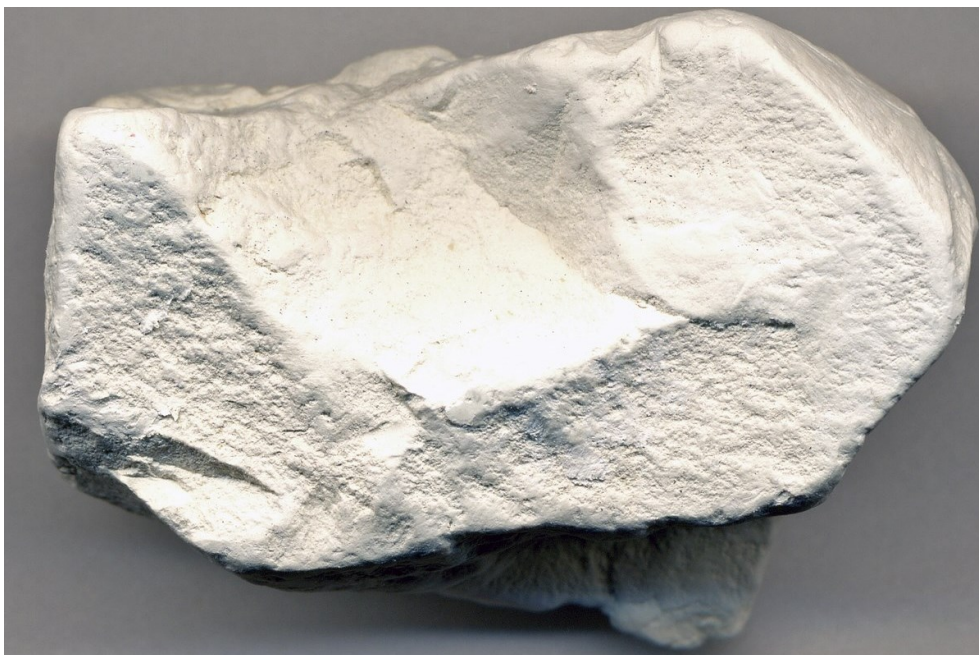
Obr. 4 Silikátové vrstvy kaolinitu [26]



Obr. 5 Kryštálová štruktúra kaolinitu [27]

Amorfná forma metakaolínu spôsobuje jeho silnú reaktivnosť a zlepšuje puzolánové vlastnosti. Na reaktivitu metakaolínu má taktiež vplyv jeho zrnitosť a teplota výpalu. Je to materiál žiaruvzdorný, tepelne a chemicky odolný, spravidla má veľmi jemnozrnnú štruktúru v zrnitostnej frkcii do 50 μ m. [14] Schopnosť jeho reakcie s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za vzniku hydratovaných kalcium silikátov a kalcium aluminátov má pozitívny vplyv na zlepšenie vlastností a kvalitu betónov. Prejavom reakcie je zvýšenie pevností, zlepšenie nasiakavosti, reologických vlastností, zvyšuje odolnosť povrchu betónu proti chemickým rozmrazovacím látkam a proti pôsobeniu vody. Je využiteľný aj ako prímes do vápenných mált, kde zlepšuje mechanické vlastnosti a zvyšuje odolnosť proti mrazu. [15]

Prvýkrát bol použitý v 60.rokoch 20.storočia na výstavbu veľkého množstva priehrad v Brazílii. Pôvodným zámerom použitia metakaolínu do betónu bolo potlačenie akéhokoľvek poškodenia v dôsledku reakcie alkalických silikagélov. Pri použití 5-10 %hm. je vyrobený betón všeobecne súdržnejší, pevnosť v tlaku je vyššia a je menej pravdepodobné, že krváca, preto procesy čerpania a dokončovania vyžadujú menšie úsilie. Použitím až do 20 %hm. vytvárajú cementovú maticu, ktorá má nízku pórovitosť a priepustnosť. Výsledkom je zlepšenie odolnosti vytvrdeného betónu proti napadnutiu síranmi, chloridovými iónmi a inými agresívnymi látkami, ako sú minerálne a organické kyseliny. [16]



Obr. 6 Kaolinit [28]

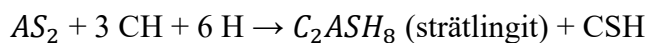
5 Puzolánová aktivita

V rôznych odvetviach stavebného priemyslu, najmä pri výrobe a použití maltovín a stavebných prvkov, sa účinne uplatňujú puzolánové materiály. Rozhodujúcou vlastnosťou pre použitie puzolánu do vápenných alebo cementových mált je jeho puzolánová aktivita. Reaktívnosť puzolánov vedie k tvorbe pevnej štruktúry vo vode nerozpustných zlúčenín, ktoré zvyšujú odolnosť mált proti pôsobeniu agresívnych látok z okolného prostredia.

Puzolánová aktivita je schopnosť silikátového materiálu s obsahom amorfných kremičitanov, hlinitanov a hlinitokremičitanov za studena reagovať v prítomnosti vody s hydroxidom vápenatým za vzniku hydratovaných kremičitanov, hlinitanov a hlinitokremičitanov vápenatých, ktoré majú spojivové vlastnosti. O použití puzolánu ako prímies rozhoduje práve jeho aktivita, ktorú skúšame pomocou rôznych laboratórnych metód a skúšok. Kryštalické fázy puzolánu reagujú len zanedbateľne v porovnaní so sklenou amorfnou fázou. Na reaktívnosť puzolánu má vplyv mnoho premenných ako napr. pomer v zmesi vápno (cement)/puzolán, obsah vody v zmesi, chemické zloženie, teplota, druh puzolánu. Ďalej na ňu vplyvajú všetky fázy obsiahnuté v danej surovine, ak budeme mať dve odlišné látky s rovnakým obsahom reaktívnych zložiek, neznamená to, že budú mať rovnakú puzolánovú aktivitu. [3] [10]

Fázovo možno reakcie puzolánov s hydroxidom vápenatým znázorniť pomocou nasledujúcich chemických rovníc [10]:

(1)



6 Metódy stanovenia puzolánovej aktivity

Materiály vykazujúce puzolánovú aktivitu majú v stavebníctve rôzne využitie. Kritéria pre posúdenie puzolánových materiálov nie sú jednotné a prihliadajú k rozmanitosti ich použitia. Najčastejšie sú požadované jednoduché a rýchle skúšky, ktorých je k dispozícii pomerne málo a väčšinou vystihujú len niektoré vlastnosti skúšaného vzorku.

Posúdenie týchto materiálov nie je jednotné predovšetkým kvôli rôznorodosti zdrojov, a tiež faktu, že sami o sebe nemajú spojivové vlastnosti. Pre určenie puzolánovej aktivity existuje celý rád chemických alebo fyzikálnych metód. Skúšobné metódy sa vykonávajú priamo na puzoláne, alebo v súčinnosti puzolán/spojivo (vápno,cement).

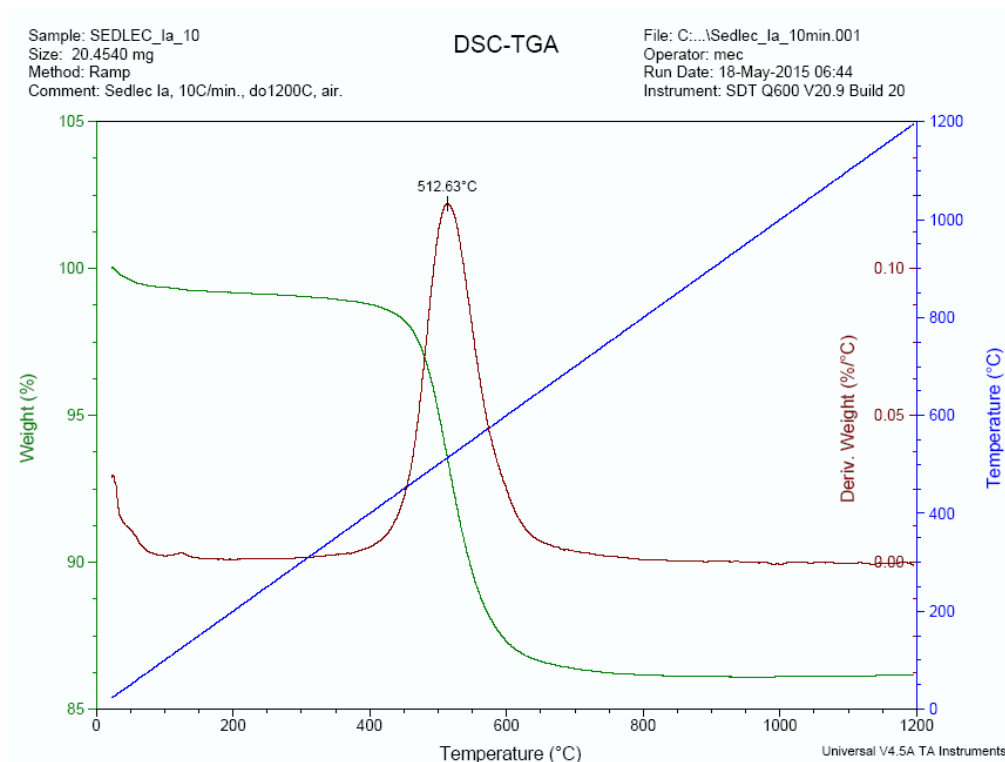
Puzolánovú aktivitu môžeme stanoviť sledovaním minerologie, fyzikálnych a chemických vlastností. Metódy stanovovania puzolánovej aktivity môžeme rozdeliť na priame a nepriame. Pri priamom využívame analitické metódy kde sledujeme na vzorkách prítomnosť $Ca(OH)_2$ a následné zníženie jeho množstva po priebehu puzolánovej reakcie. Medzi priamej metódy zaraďujeme termogravimetrickú analýzu, kalorimetriu, röntgenovú difrakčnú analýzu a odmernú analýzu (titráciu). Nepriame metódy sú založené na meraní predovšetkým fyzikálnych vlastností testovaných vzoriek, ako je stanovenie pevností skúšobných telies, v ktorých je spojivo čiastočne nahradené puzolánom. Ďalej do týchto metód patrí, napr. test elektrickej vodivosti, sledovanie tvorby tepla počas puzolánovej reakcie. [18]

PRAKTICKÁ ČASŤ

7 Praktická časť

Pri prevedení praktickej časti diplomovej práce bol použitý kaolín Sedlec-Ia spoločnosti Sedlecký kaolín a.s. [29], z ktorého bol vypálený metakaolín pri teplote výpalu 400-1000 °C s odstupom 100 °C. Metakaolín sa následne zomlel a pomocou sedimentačnej metódy došlo k oddeleniu častíc s veľkosťou menšou ako 5 µm. Na základe stupňov výpalu vyrobeného metakaolínu boli vzorky pri jednotlivých metódach skúšania označené META400-META1000.

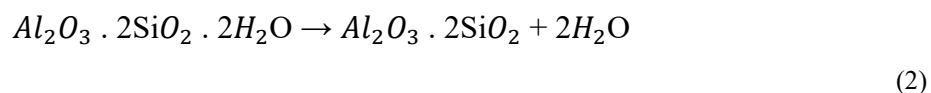
Úlohou praktickej časti bola výroba metakaolínu pri teplote výpalu 400-1000 °C s odstupom 100 °C a skúmanie jeho reaktivity. Reaktivita metakaolínu sa posudzovala na základe jeho puzolánovej aktivity z výsledkov experimentálne prevedených skúšok a to, Chapelle test, skúška pevností, termická analýza a kalorimetria, a amorfného podielu stanoveného pomocou Kreshkovej metódy a rozpustením metakaolínu v hydroxide draselnom.



Obr. 7 Výstup z termickej analýzy kaolínu Sedlec-Ia

8 Výroba metakaolínu

Metakaolín bol vyrobený z kaolínu Sedlec-Ia [29]. Kaolín bol vypálený v peci (Obr. 8) pri teplotách 400-1000 °C s odstupom 100 °C a s rýchlosťou výpalu 10 °C/min. Na jednotlivé stupne výpalu bolo použitých po 500 g kaolínu. Pri procese výpalu dochádzalo k dehydroxidácii a uvoľneniu až okolo 13,7 % hydroxilovej vody z vnútornej štruktúry kaolinitu podľa reakcie:



Vyrobený metakaolín bol následne podrobený chemickej analýze. Zastúpenie prvkov je uvedené v Tab. 2.



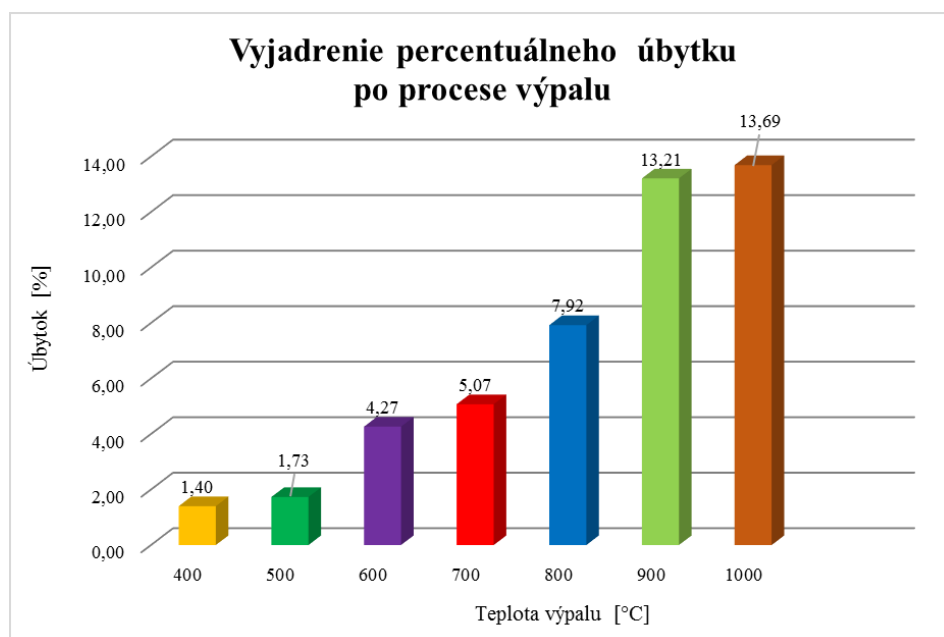
Obr. 8 Proces výpalu

Percentuálna strata hydroxilovej vody po vypálení kaolínu pri teplote 400-1000 °C je znázornená v Tab. 1.

Následne došlo k zomletiu vypáleného metakaolínu a sedimentácii pre zamedzenie vplyvu merného povrchu metakaolínu.

Tabuľka 1 Vyjadrenie úbytku po procese výpalu

Teplota výpalu [°C]	Hmotnosť [g]		[%]	
	Pred výpalom	Po výpale	Úbytok	Úbytok
400	500,00	492,35	6,99	1,40
500	500,00	491,34	8,66	1,73
600	500,00	478,68	21,32	4,27
700	500,00	462,16	37,84	5,07
800	500,00	440,89	59,11	7,92
900	500,00	434,12	65,88	13,21
1000	500,00	431,55	68,45	13,69



Graf 1 Úbytok po procese výpalu

Tabuľka 2 Chemické zloženie vyrobeného metakaolínu

Vzorka	Al [%]	Si [%]	K [%]	Pb [%]	Fe [%]	Cr [%]	Ca [%]
META 400	29,001	27,819	0,889	0,011	0,897	0,011	0,516
META 500	25,836	25,316	0,776	0,008	0,790	0,010	0,323
META 600	34,223	30,111	1,033	0,010	1,008	0,012	0,578
META 700	39,670	32,877	1,064	0,011	1,152	0,013	0,667
META 800	46,731	36,501	1,222	0,011	1,164	0,010	0,372
META 900	55,338	40,618	1,449	0,010	1,473	0,015	0,589
META 1000	35,861	30,941	1,184	0,011	1,353	0,010	0,355

8.1. Pyknometrická skúška

Na vykonanie sedimentačnej skúšky bolo potrebné stanoviť pyknometricky hustotu vyrobeného metakaolínu pri jednotlivých stupňoch vypaľovania. Hustota metakaolínu sa stanovila pre každú vzorku 2-krát a výsledná hodnota sa spriemerovala.

Vzorec pre výpočet hustoty stanovenej pyknometricky:

(3)

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 + m_1 - m_2} \cdot \rho_{liq} [\text{g.cm}^{-3}]$$

ρ – hustota [g.cm^{-3}]

m_1 – hmotnosť suchej vzorky [g]

m_2 – hmotnosť pyknometra so vzorkou a s kvapalinou [g]

m_3 – hmotnosť pyknometra s kvapalinou [g]

ρ_{liq} – hustota kvapaliny pri 23 °C [g.cm^{-3}]

$\rho_{liq} = 0,9975 \text{ g.cm}^{-3}$

Tabuľka 1 Hustota metakaolínu, pri rôznych stupňoch výpalu

Vzorka	Hmotnosť [g]						Hustota [g/cm ³]		
	m1		m2		m3		ρ_1	ρ_2	ρ
META 400	10,729	10,097	81,084	80,797	74,951	74,951	2,334	2,375	2,35
META 500	9,713	9,017	81,436	81,001	75,791	75,791	2,369	2,388	2,37
META 600	10,438	9,501	80,840	79,907	74,951	74,951	2,295	2,282	2,28
META 700	9,962	9,117	81,391	80,859	75,791	75,791	2,284	2,252	2,26
META 800	9,522	8,628	81,400	80,102	75,791	74,951	2,433	2,481	2,45
META 900	10,121	10,121	81,673	81,774	75,791	75,791	2,388	2,446	2,41
META 1000	10,818	33,595	81,440	81,170	74,951	75,791	2,499	2,554	2,52

8.2. Úprava veľkostí častíc sedimentáciou

Účelom sedimentácie bolo vzorky upraviť na rovnakú veľkosť častíc a to menších ako 5 μm . Úpravou častíc na rovnakú veľkosť sa zamedzilo vplyvu merného povrchu metakaolínu na ďalšie vykonané metódy skúšania. Na vykonanie sedimentačnej metódy boli použité odmerné valce objemu 1 L, kedy sa do valcov napustila demineralizovaná voda, do ktorej bolo vsypaných a rozmiešaných približne 50 g metakaolínu (Obr. 9). Skúškou boli zachytené častice, rozptýlené v rozsahu 20 cm od hladiny vody. Pyknometricky stanovená hustota metakaolínu bola zohľadnená vo vzorci podľa Stokesovho zákona [30] pre výpočet doby sadania metakaolínu vo vode. Po uplynutí doby sadania sa voda spolu s neusadenými časticami v rozmedzí 20 cm od hladiny zliala do kovových misiek a dala vypariť do sušiarne na teplotu 140 °C po dobu 24 hodín. Po vyparení vody na povrchu misiek ostal metakaolín, ktorý sa oškrábal a vznikol produkt s ktorým sa pokračovalo pri výkone ďalších skúšok. Na vykonávanie nasledovných skúšok bolo potrebných približne 40 g finálne vyrobeného metakaolínu s rovnakou veľkosťou častíc.

Vzorec pre výpočet doby sadania metakaolínu (Stokesov vzťah):

$$d = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot H}{g \cdot \tau \cdot (\rho_s - \rho_l)}} \quad (4)$$

d – priemer častíc [$5 \cdot 10^{-6}$ m]

η – [8,9. 10^{-4} Pa.s]

H – rozsah zachytených častíc od hladiny [0,2 m]

g – gravitačné zrýchlenie [$9,81 \text{ m.s}^{-2}$]

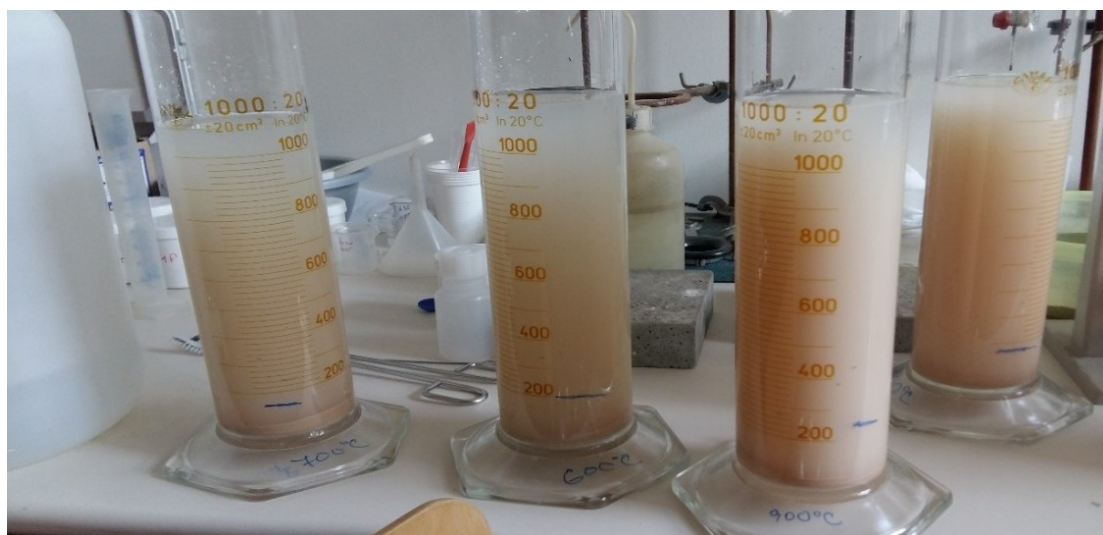
ρ_s – hustota metakaolínu pri jednotlivých stupňoch výpalu [kg.m^{-3}]

ρ_l – hustota demineralizovanej vody pri 25°C [$997,05 \text{ kg.m}^{-3}$]

τ – doba sadania metakaolínu [s]

Tabuľka 2 Doby sadania metakaolínu

Vzorka	Hustota [kg/m ³]	Doba sadania
META 400	2349	2hod 40min
META 500	2373	2hod 38min
META 600	2283	2hod 49min
META 700	2262	2hod 52min
META 800	2451	2hod 30min
META 900	2411	2hod 34min
META 1000	2520	2hod 23min



Obr. 9 Priebeh sedimentácie

8.3. Stanovenie veľkosti častíc

Veľkosť častíc vyrobeného metakaolínu bola stanovená pomocou Andreasenovej metódy [30]. Slúžila na overenie faktu, či pri jednotlivých skúškach bolo zamedzené vplyvu merného povrchu. Metóda je založená na odberoch podielov v určitých časoch, vychádza zo Stokesovho zákona.

Pri metóde bola využívaná Andreasenova pipeta, kde sa do valca nalialo 20 cm demineralizovanej vody (Obr. 10). Následne bolo do demineralizovanej vody primiešaných 5

g metakaolínu. Po premiešaní bol zapísaný čas t_0 a uskutočnený prvý odber pomocou pipety, do vopred zvaženej misky. Ďalší odber nasledoval v čase t_1, t_2, t_3 .

Stokesov vzťah:

$$d = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot H}{g \cdot \tau \cdot (\rho_s - \rho_l)}} \rightarrow t = \frac{h}{d^2} \cdot \frac{18 \cdot \eta}{g \cdot (\rho_s - \rho_l)} = \frac{h}{d^2} \cdot k$$

(4)

Tabuľka 3 Hodnoty pre vyjadrenie Stokesovho vzťahu

Vzorka	ρ_s [kg/m ³]	ρ_l [kg/m ³]	g [m/s ²]	η [Pa/s]	k
META 400	2349	997,05	9,81	8,90E-04	1,21E-06
META 500	2373	997,05	9,81	8,90E-04	1,19E-06
META 600	2283	997,05	9,81	8,90E-04	1,27E-06
META 700	2262	997,05	9,81	8,90E-04	1,29E-06
META 800	2451	997,05	9,81	8,90E-04	1,12E-06
META 900	2411	997,05	9,81	8,90E-04	1,16E-06
META 1000	2520	997,05	9,81	8,90E-04	1,07E-06

Jednotlivé odbery sa dali vysušiť do konštantnej hmotnosti, s následným vážením a určením hmotnosti odobraného podielu m_0, m_1, m_2, m_3 .

Výpočet podielu frakcie pre veľkosť častíc d_1 :

(5)

$$p = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 [\%]$$

Výpočet podielu frakcie pre veľkosť častíc d_2 :

(6)

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \cdot 100 [\%]$$

Výpočet podielu frakcie pre veľkosť častíc d_3 :

(7)

$$p = \frac{m_2 - m_3}{m_0} \cdot 100 [\%]$$



Obr. 10 Andreasenova pipeta

Tabuľka 4 Podiel frakcií pre META 400

h	d	t	t	Hmotnosť odberu	Podiel frakcie	Interval veľkosti častíc
[m]	[m]	[s]	[h:mm:ss]	m [g]	p [%]	
0,2	základný odber			0,069	100,00	
0,197	1,00E-05	2,38E+03	0:39:40	0,058	15,94	d1 > 10 μm
0,194	5,00E-06	9,39E+03	2:36:36	0,047	15,94	d2 > 5 μm
0,191	2,00E-06	5,78E+04	16:03:36	0,035	17,39	d3 > 2 μm

Tabuľka 5 Podiel frakcií pre META 500

h	d	t	t	Hmotnosť odberu	Podiel frakcie	Interval veľkosti častíc
[m]	[m]	[s]	[h:mm:ss]	m [g]	p [%]	
0,2	základný odber			0,055	100,00	
0,197	1,00E-05	2344,3	0:39:04	0,041	25,45	d1 > 10 μm
0,194	5,00E-06	9234,4	2:33:54	0,037	7,27	d2 > 5 μm
0,191	2,00E-06	56822,5	15:46:48	0,025	21,82	d3 > 2 μm

Tabuľka 6 Podiel frakcií pre META 600

h	d	t	t	Hmotnosť odberu	Podiel frakcie	Interval veľkosti častíc
[m]	[m]	[s]	[h:mm:ss]	m [g]	p [%]	
0,2	základný odber			0,047	100,00	
0,197	1,00E-05	2501,9	0:41:42	0,028	40,43	d1 > 10 µm
0,194	5,00E-06	9855,2	2:44:24	0,003	53,19	d2 > 5 µm
0,191	2,00E-06	60642,5	16:51:00	0,002	2,13	d3 > 2 µm

Tabuľka 7 Podiel frakcií pre META 700

h	d	t	t	Hmotnosť odberu	Podiel frakcie	Interval veľkosti častíc
[m]	[m]	[s]	[h:mm:ss]	m [g]	p [%]	
0,2	základný odber			0,062	100,00	
0,197	1,00E-05	2541,3	0:42:22	0,048	22,58	d1 > 10 µm
0,194	5,00E-06	10010,4	2:46:48	0,030	29,03	d2 > 5 µm
0,191	2,00E-06	61597,5	17:06:36	0,010	32,26	d3 > 2 µm

Tabuľka 8 Podiel frakcií pre META 800

h	d	t	t	Hmotnosť odberu	Podiel frakcie	Interval veľkosti častíc
[m]	[m]	[s]	[h:mm:ss]	m [g]	p [%]	
0,2	základný odber			0,053	100,00	
0,197	1,00E-05	2206,4	0:36:46	0,050	5,66	d1 > 10 µm
0,194	5,00E-06	8691,2	2:24:36	0,030	37,74	d2 > 5 µm
0,191	2,00E-06	53480	14:51:18	0,021	16,98	d3 > 2 µm

Tabuľka 9 Podiel frakcií pre META 900

h	d	t	t	Hmotnosť odberu	Podiel frakcie	Interval veľkosti častíc
[m]	[m]	[s]	[h:mm:ss]	m [g]	p [%]	
0,2	základný odber			0,072	100,00	
0,197	1,00E-05	2285,2	0:38:05	0,012	83,33	d1 > 10 µm
0,194	5,00E-06	9001,6	2:30:00	0,003	12,50	d2 > 5 µm
0,191	2,00E-06	55390	15:23:10	0,002	1,39	d3 > 2 µm

Tabuľka 10 Podiel frakcií pre META 1000

h	d	t	t	Hmotnosť odberu	Podiel frakcie	Interval veľkosti častíc
[m]	[m]	[s]	[h:mm:ss]	m [g]	p [%]	
0,2	základný odber			0,064	100,00	
0,197	1,00E-05	2107,9	0:35:08	0,047	26,56	d1 > 10 μm
0,194	5,00E-06	8303,2	2:18:36	0,037	15,63	d2 > 5 μm
0,191	2,00E-06	51092,5	14:11:24	0,008	45,31	d3 > 2 μm

9 Metódy skúšania

Reaktivita metakaolínu sa posudzovala na základe jeho puzolánovej aktivity z výsledkov experimentálne prevedených skúšok a to, Chapelle test, skúška pevností, termická analýza a kalorimetria, a amorfného podielu stanoveného pomocou Kreshkovej metódy a rozpustením metakaolínu v hydroxide draselnom.

9.1. Chapelle test

Test umožňuje vyjadrenie kvantifikácie hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ viazaného na 1g vyrobeného puzolánu (metakaolínu).

V experimentálnej časti bola metóda upravená na zjednodušenú verziu francúzskej normy NF P 18-513 [25]. Pracovalo sa s páleným vápnom CaO , ktoré bolo získané z výpalu vápenca CaCO_3 pri teplote 900 °C a vyrobeným metakaolínom pri teplote výpalu v rozsahu 400-1000 °C.

9.1.1. Príprava vzoriek pre Chapelle test

Skúška bola prevádzaná na ôsmych vzorkách vrátane jednej referenčnej. Jedna vzorka sa skladala z 1 g vyrobeného metakaolínu, 2 g páleného vápna a 200 ml vriacej demineralizovanej vody (Tab. 5). Pri referenčnej vzorke nebol použitý metakaolín, vzorka sa skladala len z 2 g CaO a 200 ml vriacej demineralizovanej vody. Jednotky hmotnosti boli

vážené na váhe s presnosťou 0,0001 g. Puzolánová aktivita bola posúdená na základe dosiahnutých a spracovaných výsledkov.

Tabuľka 11 Zloženie skúšobných vzoriek pre Chapelle test

Vzorka	CaO [g]	Puzolán [g]	Demi. voda [ml]
META 400	2,0002	1,0003	200
META 500	2,0004	1,0002	200
META 600	2,0001	1,0004	200
META 700	2,0004	1,0002	200
META 800	2,0001	1,0001	200
META 900	2,0003	1,0002	200
META 1000	2,0000	1,0001	200
REF.VZ.	2,0001	0,0000	200

Po zmiešaní s vriacou vodou boli vzorky zaizolované fóliou, kvôli zamedzeniu nožnej reakcie vzduchu s vápnom a umiestnené do sušiarne na 80 °C po dobu 24 hodín. Po 24 hodinách sa vzorky odizolovali a prefiltrovali pocou stredne hustého filtračného papiera. Filtrát bol následne použitý na hlavnú časť Chapelle testu, na titráciu.



Obr. 11 Filtrácia

Zbytok, ktorý ostal na filtračnom papieri sa dal vysušiť na 110 °C a uschovať, využitie pri termickej analýze.

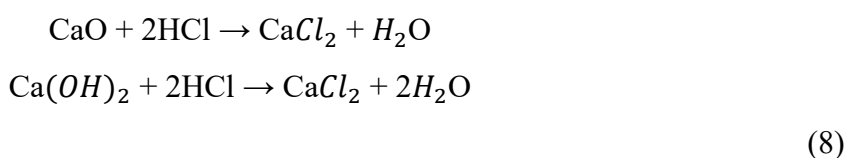


Obr. 12 Sušenie zbytku na filtry (využitie pri termickej analýze)

9.1.2. Titrácia

Titracia sa vykonávala na každom roztoku (filtráte) 2-krát, pričom na jedno titrovanie bolo použitých 25 ml filtrátu, dosiahnuté hodnoty boli vo výsledkoch spriemerované. Titrovalo sa za pomoci kyseliny chlorovodíkovej 0,1M HCl a 2-3 kvapiek fenolftaleínu FFT, ktorý slúžil ako indikátor. Pridaním FFT do 25ml roztoku sa zmenila číra farba na ružovú (Obr. 13), čo značilo fakt o prítomnosti hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 . Následne sa skúmal objem 0,1M HCl, potrebnej pre zreagovanie prítomného CaO resp. Ca(OH)_2 . Ukončenie reakcie signalizovalo sfarbenie z ružovej opäť na číru farbu (Obr. 14).

Priebeh titračnej reakcie:



Kvantifikácia Ca(OH)_2 viazaného na 1 g puzolánu bola vykonaná pomocou vyjadrenia vzorca:

$$\text{PA} = 2 \cdot \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot \frac{74}{56} \cdot 1000 \text{ [mg]}\tag{9}$$

PA- puzolánová aktivita

- vyjadrená v mg Ca(OH)_2 viazaného na 1g puzolánového materiálu (metakaolínu)

V_1 - objem 0,1M HCl potrebnej k ukončeniu reakcie v roztoku (filtráte) bez puzolánového materiálu (referenčná vzorka)

V_2 - objem 0,1M HCl potrebnej k ukončeniu reakcie v roztoku s puzolánovým materiálom



Obr. 13 Sfarbenie filtrátu po pridaní FFT

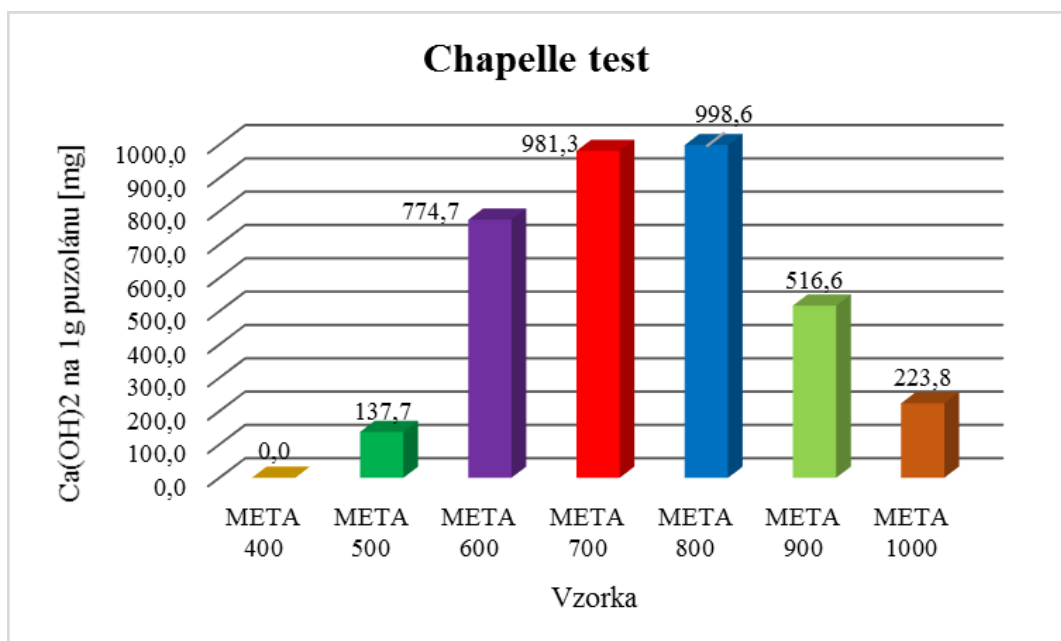


Obr. 14 Ukončenie reakcie

Objem 0,1M HCl nevyhnutnej pre dokončenie reakcie s titrom a obsah Ca(OH)_2 viazaného na 1 g puzolánu vyjadreného pomocou vyššie uvedeného vzorca sú spracované v Tab. 14.

Tabuľka 12 Množstvo viazaného Ca(OH)_2 na 1g puzolánu

Vzorka	0,1M HCl [ml]		Viazaný Ca(OH)_2 na 1g puzolánu [mg]		Viazaný Ca(OH)_2 na 1g puzolánu [mg]
META 400	7,7	7,7	0,0	0,0	0,0
META 500	7,3	7,3	138,2	137,3	137,7
META 600	5,5	5,4	760,0	789,4	774,7
META 700	4,9	4,8	967,3	995,4	981,3
META 800	4,8	4,8	1001,9	995,4	998,6
META 900	6,1	6,3	552,8	480,5	516,6
META 1000	7,1	7	207,3	240,3	223,8
REF.VZ.	7,7	7,7	-	-	-



Graf 2 Množstvo Ca(OH)_2 viazaného na 1g puzolánu

9.2. Kreshkova metóda

Cieľom metódy [31] je stanoviť množstvo rozpusteného amorfného oxidu kremičitého SiO_2 v glyceríne. Stanovenie SiO_2 v metakaolíne prebieha na základe porovnania s dokonale rozpustným SiO_2 , ktorý sa pripravil z vodného skla. Metóda je založená na titracii.

9.2.1. Príprava vzoriek

Pre vybranú metódu bolo nutné pripraviť 0,005M roztok hydroxidu barnatého v glyceríne, ktorý sa považoval ako titračné činidlo. Príprava prebiehala pomocou saturovaného roztoku hydroxidu barnatého, ktorého sa použilo 10,4 ml na prípravu 250 ml roztoku.

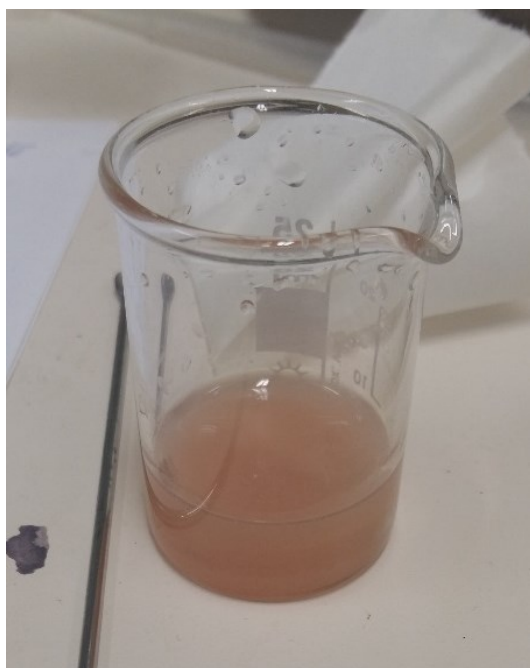
9.2.2. Titrácia

Vykonal sa titrácia samotného glycerínu (5 ml), pre stanovenie spotreby titračného činidla čistým glycerínom. Titrácia prebiehala s indikátorom FFT. Následne sa v 5 ml glycerínu rozpustilo približne 20 mg amorfného SiO_2 pripraveného z vodného skla a opäť sa zisťovala titráciou spotreba titračného činidla. Ako posledný krok bola titrácia 5 ml glycerínu, do ktorého sa dokonale rozmiešalo približne 150 mg vyrobeného metakaolínu a titráciou sa zistila spotreba titračného činidla. Všetky vzorky sa miešali minimálne 20 minút, kvôli dokonalému rozpusteniu.

Zreagovanie látok signalizovala svetlo-ružová farba (vďaka FFT), ktorá pri zmеси metakaolínu s glycerínom sa rozponávala veľmi obtiažne (Obr.15, 16). Preto výsledky tejto metódy nemožno považovať za presné ale len orientačné (Tab. 15).



Obr. 15 Metakaolín s glyceínom (před přidáním $\text{Ba}(\text{OH})_2$)



Obr. 16 Metakaolín s glyceínom (po přidání $\text{Ba}(\text{OH})_2$)

Vzorec pre určenie amorfného podielu oxidu kremičitého:

$$\% = \frac{m_2 \cdot (V_3 - V_2)}{m_1 \cdot (V_1 - V_2)} \cdot 100$$

(10)

m_1 - hmotnosť navážky metakaolínu [g]

m_2 - hmotnosť čistej siliky [g]

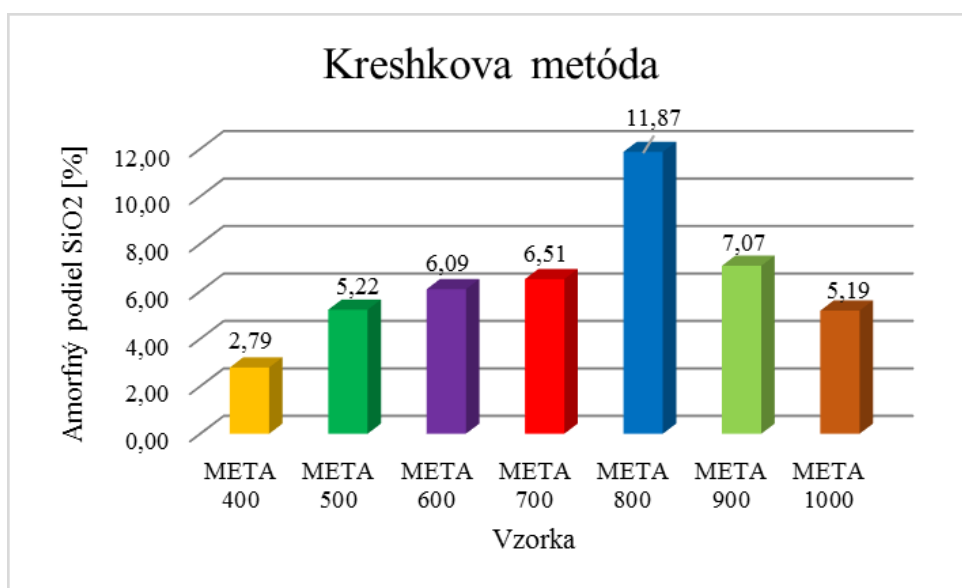
V_1 - spotreba $\text{Ba}(\text{OH})_2$ na 5ml glycerínu zmiešaného s čistou silikou [ml]

V_2 - spotreba $\text{Ba}(\text{OH})_2$ na 5ml glycerínu

V_3 - spotreba $\text{Ba}(\text{OH})_2$ na 5ml glycerínu zmiešaného s navážkou metakaolínu [ml]

Tabuľka 13 Zastúpenie SiO_2 vo vzorkách – Kreshkova metóda

Vzorka	m1	m2	V1	V2	V3	%
META 400	0,149	0,0208	2,5	1	1,3	2,79
META 500	0,146	0,0208	2,5	1	1,55	5,22
META 600	0,148	0,0208	2,5	1	1,65	6,09
META 700	0,149	0,0208	2,5	1	1,7	6,51
META 800	0,146	0,0208	2,5	1	2,25	11,87
META 900	0,147	0,0208	2,5	1	1,75	7,07
META 1000	0,147	0,0208	2,5	1	1,55	5,19



Graf 3 Amorfný podiel SiO_2 – Kreshkova metóda

9.3. Stanovenie amorfného podielu rozpustením v hydroxide

Metóda umožňuje určiť hmotnostné a percentuálne zastúpenie amorfného oxidu kremičitého SiO_2 vo vyrobenom metakaolíne.

Experiment bol prevádzaný na každej vzorke vyrobeného metakaolínu 2-krát, kde sa pracovalo s hydroxidom draselným 4M KOH a 36,5% kyselinou chlorovodíkovou HCl. Metóda je založená na reakcii SiO_2 nachádzajúcom sa v metakaolíne, s hydroxidom draselným za vzniku K_2SiO_3 (procesom reakcie by malo dôjsť k vyluhovaniu amorfného SiO_2 z metakaolínu) a následnej neutralizácie prebytočného hydroxidu pomocou koncentrovanej HCl, čím sa získa nazrážaný amorfný oxid kremičitý. Neutralizácia kyselinou chlorovodíkovou bola sledovaná pH metrom, kedy po dosiahnutí neutralizácie kleslo pH pod hodnotu 7.

9.3.1. Priebeh skúšobnej metódy

Z každej vzorky vyrobeného metakaolínu sa navážil približne 1 g, do ktorého bolo pridaných 50 ml štvormolárneho hydroxidu draselného 4M KOH. Za stáleho miešania sa zmes metakaolínu a hydroxidu draselného uviedla do varu na dobu 3 minúty (ktorá je doporučená v práci [31] pre získanie amorfného podielu. Po uplynutí doby varenia sa zmes prefiltrovala (Obr. 17). Hodnota pH získaného filtrátu sa pohybovala v rozmedzí 14,5-15,5. Pridávaním kyseliny chlorovodíkovej HCl do filtrátu táto hodnota klesala (za stáleho miešania). Po prekročení hodnoty pod pH 7 sa roztok opäť prefiltroval. Na filtračnom papieri ostal zachytený amorfný oxid kremičitý SiO_2 (Obr.18), ktorý bol následným žiňaním na 1000 °C zbavený vody a prebytočných látok (Obr.19). Po procese kalcinácie (žiňania) sa zistilo hmotnostné a percentuálne zastúpenie amorfného podielu (Tab. 16) vo vyrobenom metakaolíne. Spektrometrickým meraním sa následne ukázalo, že sa nejedná len o čistý SiO_2 ako je uvedené (Tab. 17).

Vyrobený metakaolín s najväčším percentuálnym zastúpením amorfných podielov by mal značiť najväčšiu reaktivnosť (puzolanitu) materiálu.



Obr. 17 Filtrácia (zmes metakaolínu a hydraxidu draselného)



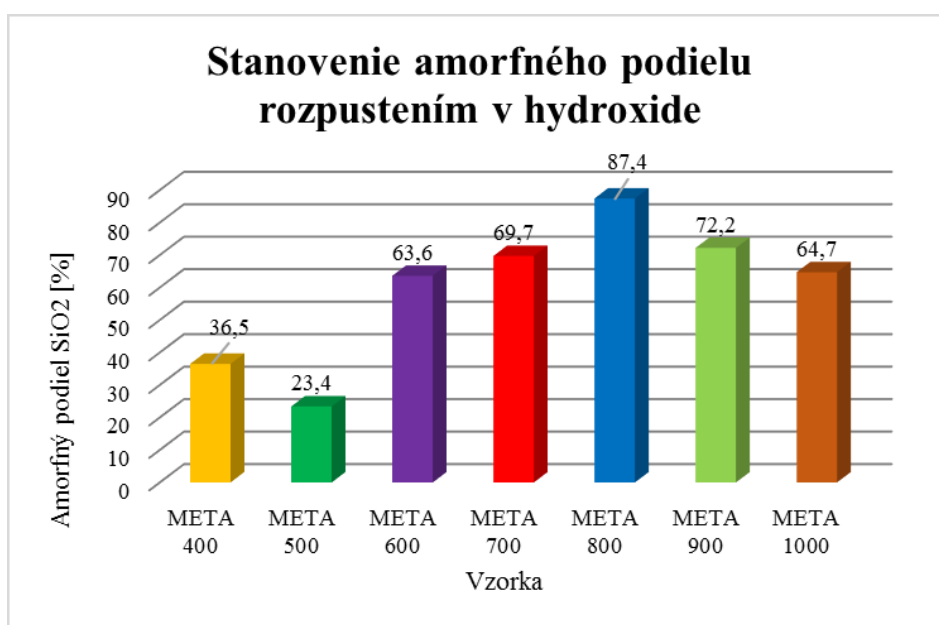
Obr. 18 Zachytená amorfná fáza metakaolínu na filtračnom papieri



Obr. 19 Amorfný podiel po procese žihania

Tabuľka 14 Zastúpenie amorfného podielu (rozpuštením v KOH)

Vzorka		4M KOH	Hmotnosť [g]		[%]	
		[ml]	Metakaolín	Amorfný podiel	Amorfný podiel	
META 400	VZ.A	50	1,0001	0,2110	21,1	36,5
	VZ.B	50	1,0000	0,5190	51,9	
META 500	VZ.A	50	1,0005	0,2590	25,9	23,4
	VZ.B	50	1,0002	0,2100	21,0	
META 600	VZ.A	50	1,0000	0,5230	52,3	63,6
	VZ.B	50	1,0001	0,7500	75,0	
META 700	VZ.A	50	1,0005	0,5720	57,2	69,7
	VZ.B	50	1,0017	0,8230	82,2	
META 800	VZ.A	50	1,0073	0,7920	78,6	87,4
	VZ.B	50	1,0020	0,9640	96,2	
META 900	VZ.A	50	1,0008	0,6620	66,1	72,2
	VZ.B	50	1,0048	0,7870	78,3	
META 1000	VZ.A	50	1,0003	0,5840	58,4	64,7
	VZ.B	50	1,0000	0,7110	71,1	



Graf 4 Amorfný podiel – rozpuštením v KOH

9.3.2. Röntgenova spektrometria

Vyžíhané vzorky boli následne podrobené röntgenovej spektrometrii. Účelom bolo overenie prítomnosti čistého SiO₂, čo sa v našom prípade nepotvrdilo. Vo vyžíhaných vzorkách bol okrem amorfného podielu (SiO₂, Al₂O₃) vysoký obsah draslíku, čo mohlo zapríčiniť nedostatočné prepláchnutie vzoriek kyselinou.



Obr. 20 Spektrometer

Tabuľka 15 Chemická analýza amorfneho podielu

Vzorka	K [%]	Al [%]	Si [%]	Al ₂ O ₃ [%]	SiO ₂ [%]
META 400	32,332	7,057	3,755	13,337	8,035
META 500	26,218	22,95	15,691	43,375	33,579
META 600	30,485	4,39	2,573	8,297	5,507
META 700	27,892	6,635	4,314	12,54	9,232
META 800	24,718	7,727	5,208	14,604	11,146
META 900	24,151	10,216	6,496	19,308	13,901
META 1000	19,398	11,361	18,092	21,472	38,717

9.4. Skúška pevností v ťahu ohybom a v tlaku na stvrdlej cementovej zmesi

Pre stanovenie skúšky v ťahu za ohybu boli vyrobené skúšobné telesá, trámčeky o rozmeroch 40 x 40 x 160 mm. Zostavených bolo 8 zmesí vrátane referenčnej, ktoré sa líšili vo svojej receptúre na základe vyrobeného metakaolínu. Receptúry svojim zložením odpovedali norme pre skúšanie cementu ČSN EN 196-1 [32]. Referenčná receptúra pozostávala bez prímеси puzolánu.

Skúška pevností sa prevádzala po 28 dňoch zrania vzoriek. Z výstupov boli zhotovené grafy a tabuľky, ktoré slúžili na posúdenie puzolánovej aktivity.

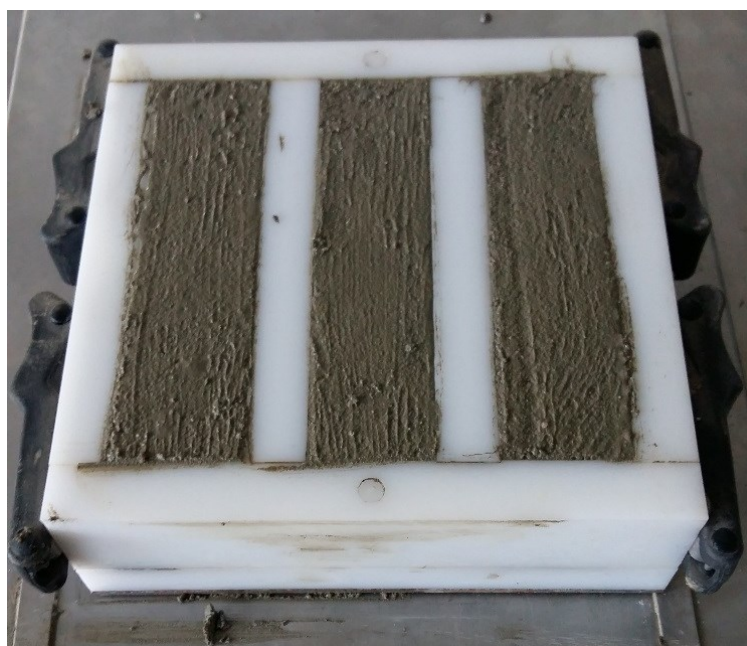
9.4.1. Príprava skúšobných telies

Na zmes pre zhotovenie skúšobných telies bol použitý vyrobený metakaolín, cement pevnostnej triedy CEM I 42,5R, piesok plynulej granulometrie, voda. Zhomogenizovanie zmesí podľa receptúr (Tab.18) sa previedlo pomocou laboratórnej miešačky. Jedna receptúra odpovedala objemu jednej naplnenej formy. Zmes bola zostavená tak, aby vodný súčiniteľ sa rovnal 0,5. Pripravená a zhomogenizovaná zmes bola vložená do vopred vymazaných foriem a zhutnená pomocou vibračného stola.

Časti foriem museli byť k sebe pevne prichytené aby nedochádzalo k tečeniu cementového mlieka z foriem. Tvrdnutie zmesi prebiehalo vo vlhkom prostredí, po odformovaní skúšobné telesá ďalej zreli ponorené vo vode.

Tabuľka 16 Receptúry pre zhotovenie trámčekov

Vzorka	CEM I 42,5R [g]	Metakaolín [g]	Voda [g]	Piesok [g]
META 400	425	25	225	1350
META 500	425	25	225	1350
META 600	425	25	225	1350
META 700	425	25	225	1350
META 800	425	25	225	1350
META 900	425	25	225	1350
META 1000	425	25	225	1350
REF.VZ.	450	0	225	1350



Obr. 21 Naplnená forma cementovou zmesou

9.4.2. Skúšanie

Po 28 dňoch bola skúška pevnosti v ťahu za ohybu prevádzaná na 3 vzorkách z každej pripravenej receptúry. Pred každým skúšaním sa zaznamenali rozmery a hmotnosti vzoriek (Tab. 19). Mechanizmus, ktorý slúži na skúšanie pevnosti v ťahu za ohybu pozostáva z dvoch horizontálne uložených valcových opôr vzdialených od seba 100 mm, v spodnej časti lisu. Tretí valec tlačí vertikálne, zhora priamo do stredu dvoch oporných valcov, na ktorých je umiestnená vzorka. Tri vertikálne roviny preložené osami valcov musia byť rovnobežné počas celej skúšky.

Výstupom z lisu sú záznamy maximálnej povolenej sily pred porušením vzorky. Pevnosti boli vypočítané zo vzťahu pre pevnosť v ťahu za ohybu a zaokrúhlené na najbližších 0,1 Mpa. Namerané a vypočítané hodnoty sú spracované (Tab. 19).

Porušené vzorky boli ďalej využité k stanoveniu pevnosti v tlaku, so zaťažovacou plochou 40 x 40 mm (Tab. 20).



Obr. 22 Skúšanie pevností v ťahu za ohybu

Vzorec pre výpočet pevností v ťahu za ohybu:

$$f_{cf} = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot d_1 \cdot d_2^2} [\text{Mpa}]$$

(11)

f_{cf} – pevnosť v ťahu za ohybu [MPa]

F – maximálna vynaložená sila pred porušením vzorky [N]

l – vzdialenosť medzi podpornými valčekmi [mm]

d_1, d_2 – rozmery priečneho rezu [mm]



Obr. 23 Skúšanie pevnosti v tlaku

Vzorec pre výpočet pevností v tlaku:

$$R_c = \frac{F[N]}{A[\text{mm}^2]} [\text{Mpa}]$$

(12)

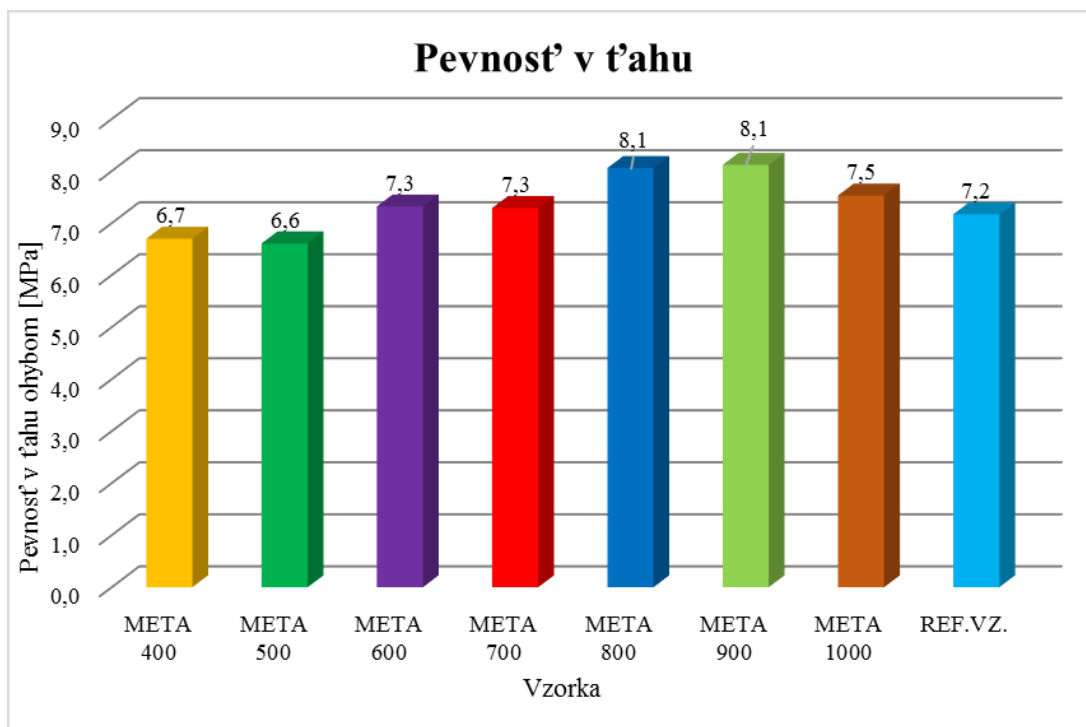
R_c – pevnosť v tlaku [MPa]

F – maximálna vynaložená sila pred porušením vzorky [N]

A – zaťažovaná plocha [mm^2]

Tabuľka 17 Zaznamenané hodnoty, pevnosť v ťahu za ohybu

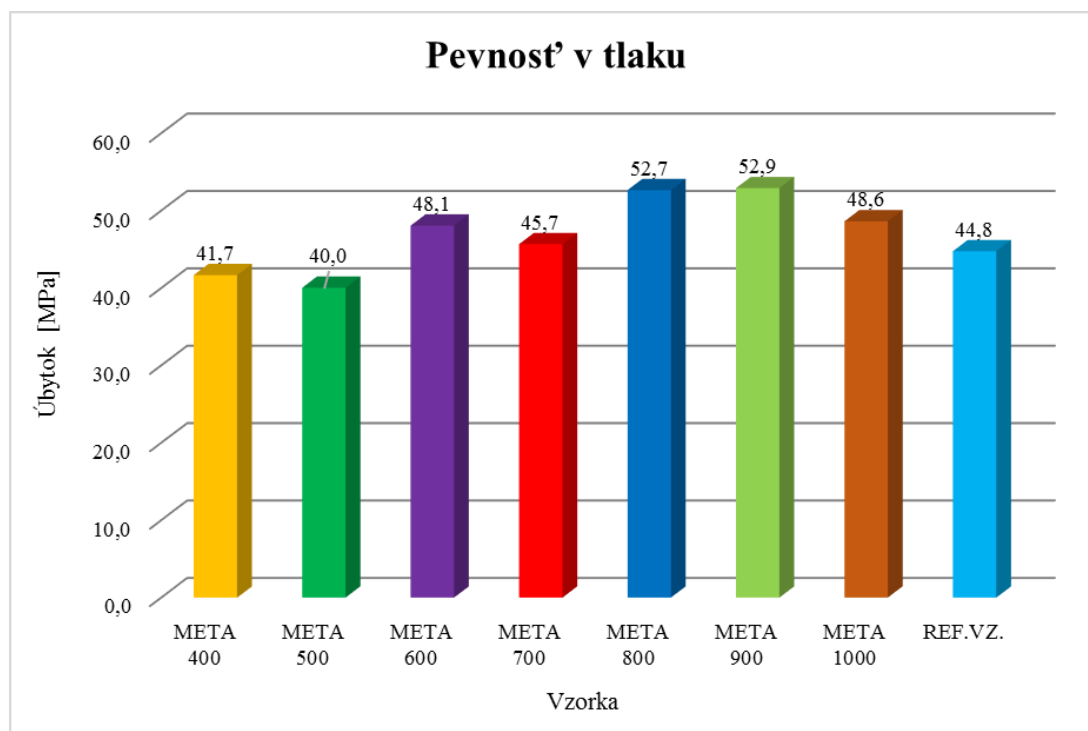
Vzorka		Rozmery [mm]			Hmotnosť [g]	F [kN]	Pevnosť-oheb, fcf [MPa]	
META 400	VZA	40,44	40,61	160,90	584,00	2,80	6,30	6,7
	VZB	40,48	40,24	161,50	583,00	3,01	6,89	
	VZC	40,78	40,20	161,30	576,50	3,03	6,90	
META 500	VZA	40,76	40,15	160,90	575,00	2,87	6,56	6,6
	VZB	40,16	41,24	161,60	580,00	2,95	6,47	
	VZC	40,08	40,88	160,90	577,50	3,04	6,81	
META 600	VZA	40,60	40,37	160,90	582,50	2,69	6,09	7,3
	VZB	41,06	40,17	161,10	578,00	3,50	7,93	
	VZC	40,80	40,04	161,20	583,00	3,46	7,93	
META 700	VZA	41,01	40,38	160,10	576,50	3,28	7,36	7,3
	VZB	40,77	40,23	160,50	571,50	3,14	7,14	
	VZC	40,63	40,22	160,20	574,50	3,22	7,36	
META 800	VZA	39,97	40,14	160,70	576,00	3,66	8,52	8,1
	VZB	40,26	40,51	160,30	577,50	3,30	7,49	
	VZC	40,14	40,31	160,25	583,50	3,55	8,16	
META 900	VZA	40,40	40,64	160,21	585,50	3,97	8,93	8,1
	VZB	40,18	40,16	160,20	573,00	3,47	8,04	
	VZC	40,40	40,64	160,21	578,50	3,29	7,39	
META 1000	VZA	40,18	40,59	160,25	578,00	3,29	7,44	7,5
	VZB	40,15	40,48	160,25	580,50	3,32	7,56	
	VZC	41,14	40,10	160,26	581,50	3,34	7,58	
REF.VZ.	VZA	41,15	40,26	160,21	588,50	3,17	7,13	7,2
	VZB	40,12	39,90	160,23	576,50	3,25	7,62	
	VZC	40,50	39,54	160,22	575,00	2,85	6,76	



Graf 5 Pevnosť v ťahu za ohybu

Tabuľka 18 Zaznamenané hodnoty, pevnosť v tlaku

Vzorka		Rozmery [mm]			Hmotnosť [g]	F [kN]		Pevnosť-tlak, Rc [MPa]		
META 400	VZ.A	40,44	40,61	160,90	584,00	67,91	62,59	42,44	39,12	41,7
	VZ.B	40,48	40,24	161,50	583,00	66,25	65,49	41,41	40,93	
	VZ.C	40,78	40,20	161,30	576,50	68,69	69,10	42,93	43,19	
META 500	VZ.A	40,76	40,15	160,90	575,00	65,92	64,50	41,20	40,31	40,0
	VZ.B	40,16	41,24	161,60	580,00	64,52	62,42	40,33	39,01	
	VZ.C	40,08	40,88	160,90	577,50	61,93	65,10	38,71	40,69	
META 600	VZ.A	40,60	40,37	160,90	582,50	79,35	80,13	49,59	50,08	48,1
	VZ.B	41,06	40,17	161,10	578,00	76,49	77,05	47,81	48,16	
	VZ.C	40,80	40,04	161,20	583,00	67,24	81,18	42,03	50,74	
META 700	VZ.A	41,01	40,38	160,10	576,50	75,96	74,37	47,48	46,48	45,7
	VZ.B	40,77	40,23	160,50	571,50	74,52	71,56	46,58	44,73	
	VZ.C	40,63	40,22	160,20	574,50	69,54	72,52	43,46	45,33	
META 800	VZ.A	39,97	40,14	160,70	576,00	83,07	81,84	51,92	51,15	52,7
	VZ.B	40,26	40,51	160,30	577,50	87,12	86,85	54,45	54,28	
	VZ.C	40,14	40,31	160,25	583,50	87,02	79,57	54,39	49,73	
META 900	VZ.A	40,40	40,64	160,21	585,50	83,66	85,22	52,29	53,26	52,9
	VZ.B	40,18	40,16	160,20	573,00	81,93	85,82	51,21	53,64	
	VZ.C	40,40	40,64	160,21	578,50	86,25	85,06	53,91	53,16	
META 1000	VZ.A	40,18	40,59	160,25	578,00	74,84	75,48	46,78	47,18	48,6
	VZ.B	40,15	40,48	160,25	580,50	77,51	76,01	48,44	47,51	
	VZ.C	41,14	40,10	160,26	581,50	81,90	80,97	51,19	50,61	
REF.VZ.	VZ.A	41,15	40,26	160,21	588,50	72,79	74,13	45,49	46,33	44,8
	VZ.B	40,12	39,90	160,23	576,50	72,69	72,15	45,43	45,09	
	VZ.C	40,50	39,54	160,22	575,00	69,13	68,77	43,21	42,98	



Graf 6 Pevnosť v tlaku

9.5. Kalorimetria

Slúži na porovnanie uvoľneného (vyvinutého) hydratačného tepla jednotlivých vzoriek, počas hydratačného procesu.

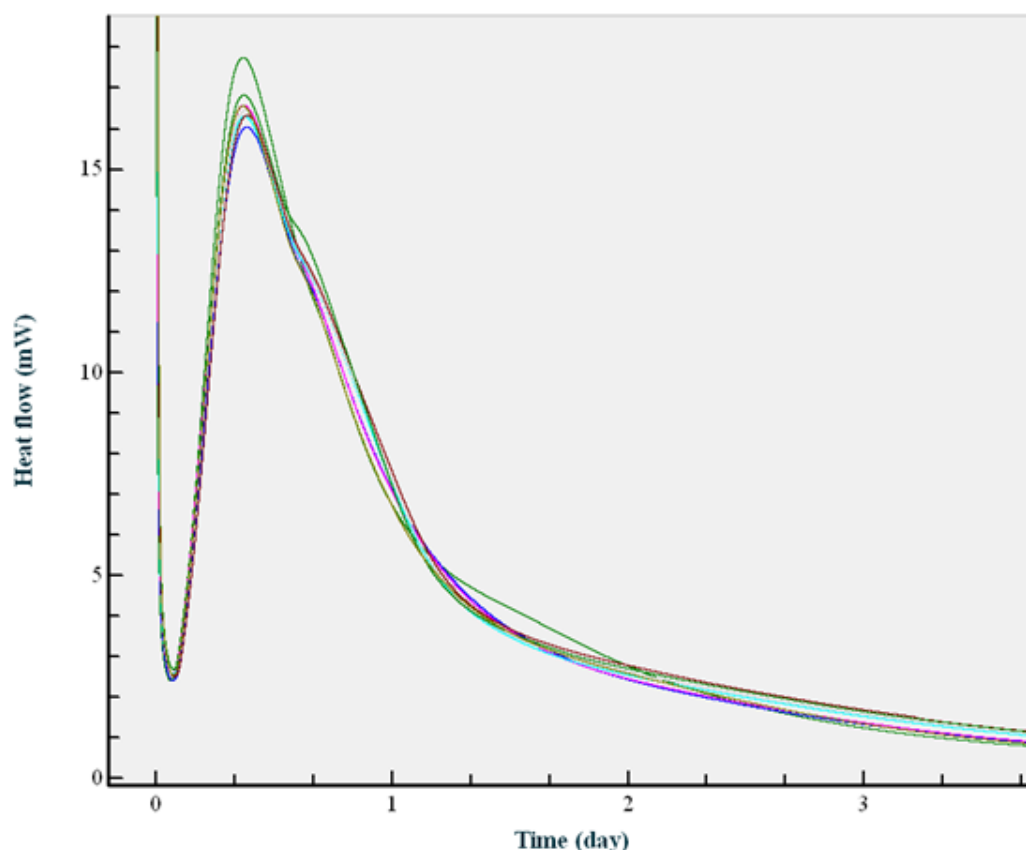
Kalorimetria bola prevádzaná na ôsmych vzorkách včetně referenčnej (bez metakaolínu), ktoré tvorili zmes cementu, metakaolínu a demineralizovanej vody (Tab. 21). Po dôkladnom premiešaní cementu s metakaolínom sa vzorky vložili do prístroja, pri teplote 25 °C. Zhruba po 20 minútach, po ustálení teploty vzoriek na 25 °C sa vzorky z prístroja vybrali a doplnili 2,5 ml demineralizovanej vody, bez ktorej by proces hydratácie nebol uskutočnený. Na skúšku kalorimetrie bol použitý prístroj TAM Air.

Z výstupu (Obr. 24) nie je možné posúdiť vzorky z hľadiska puzolánovej aktivity. Rozdiel jednotlivých vzoriek vo vývine hydratačného tepla je veľmi malý až zanedbateľný. Vzorky boli ďalej využité pri termickej analýze.

Tabuľka 19 Zloženie vzoriek podrobených kalorimetrii

Vzorka	CEM 42,5R [g]	Puzolán [g]	Demi. voda[ml]
META 400	4,5007	0,5000	2,5000
META 500	4,5007	0,5002	2,5000
META 600	4,5004	0,5001	2,5000
META 700	4,5000	0,5002	2,5000
META 800	4,5008	0,5008	2,5000
META 900	4,5002	0,5008	2,5000
META 1000	4,5007	0,5003	2,5000
RFE.VZ.	5,0030	0,0000	2,5000

Signal, 359:1, ref vz. krajcova	Signal, 359:2, 400 Krajcova
Signal, 359:3, 500 krajcova	Signal, 359:4, 600 Krajcova
Signal, 359:5, 700 Krajcova	Signal, 359:6, 800 Krajcova
Signal, 359:7, 900 krajcova	Signal, 359:8, 1000 Krajcova



Obr. 24 Výstup z kalorimetrie

9.6. Termická analýza

Pri tejto metóde dochádza k zmenám vlastností a zloženiu skúmaného materiálu, čo je zapríčinené teplotným zaťažením. V priebehu teplotného zaťaženia môže nastať rozklad, fázové premeny, dehydratácia, chemické reakcie, ktoré súvisia so zmenou hmotnosti, objemu, energie, vodivosti a pod.

Účelom termickej analýzy bolo stanoviť percentuálne a hmotnostné zastúpenie hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 v posudzovaných vzorkách, sledovala sa hmotnosť vzoriek, hmotnostný úbytok pri teplotnom zaťažení, skutočný diferenciálny tok v závislosti na pôsobiacej teplote, derivačné zmeny hmotnosti vzoriek, vhodné pre stanovenie začiatku a konca sledovaného deja. Pozitívne hodnotené vzorky boli vzorky s najmenším obsahom Ca(OH)_2 ,

pretože nižší obsah znamená väčšie spotrebované množstvo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri priebehu puzolánovej reakcie, teda väčšiu puzolánovú aktivitu. Na analýzu bolo použitých 16 vzoriek pričom dve boli referenčné (bez metakaolínu/bez cementu). Využili sa vysušené vzorky, ktoré slúžili na získanie filtrátu pre Chapelle test, zmes vápno/metakaolín a vzorky, ktoré boli podrobené predchádzajúcej skúške kalorimetrii cement/metakaolín.

Použitý bol prístroj SDT Q600 od firmy TA instruments a metódou DSC v kombinácii s TGA. Pecná atmosféra bola oxidačná (vzduch), teplotný rozsah 20-1000 °C, rýchlosť výpalu (teplotný gradient) 10 °C/min.

Percentuálne a hmotnostné úbytky sa zakreslili do výstupov z analýzy (Príloha 1-16), ktoré boli ďalej dosadené do chemických rovníc kde sa pomocou molárnej hmotnosti stanovilo percentuálne a hmotnostné zastúpenie hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vo vzorkách (Tab. 22, 23).

9.6.1. Princíp výpočtu zastúpenia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vo vzorkách (vápno/metakaolín)

Pri určení hmotnostného a percentuálneho zastúpenia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vo vzorkách sa vychádza z faktu, že pri 350-450 °C dochádza pôsobením teplotného zaťaženia k strate H_2O . Percentuálny úbytok pri tejto teplote, ktorý je zakreslený vo výstupoch termickej analýzy odpovedá percentuálnemu zastúpeniu H_2O vo vzorke. Samotný výpočet je založený na rovnici rozkladu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a molárnych hmotnostiach jednotlivých prvkov.

Rovnica rozkladu hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



$M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74\text{g/mol} \rightarrow 100 \%$

$M(\text{CaO}) = 56\text{g/mol} \rightarrow 75,7 \%$

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18\text{g/mol} \rightarrow 24,3 \%$

Názorná ukážka výpočtu:

Pr.1 META 400 (vápno/metakaolín)

Strata H_2O pri teplote 350-450 °C odpovedá hmotnosti 1,131mg, čo činí 11,11% (Obr. 25). Vyjadrením 11,11 % z H_2O obsiahnutej v 100 % hydroxide vápenatom $Ca(OH)_2$ bolo zistené skutočné zastúpenie hydroxidu vápenatého vo vzorke.

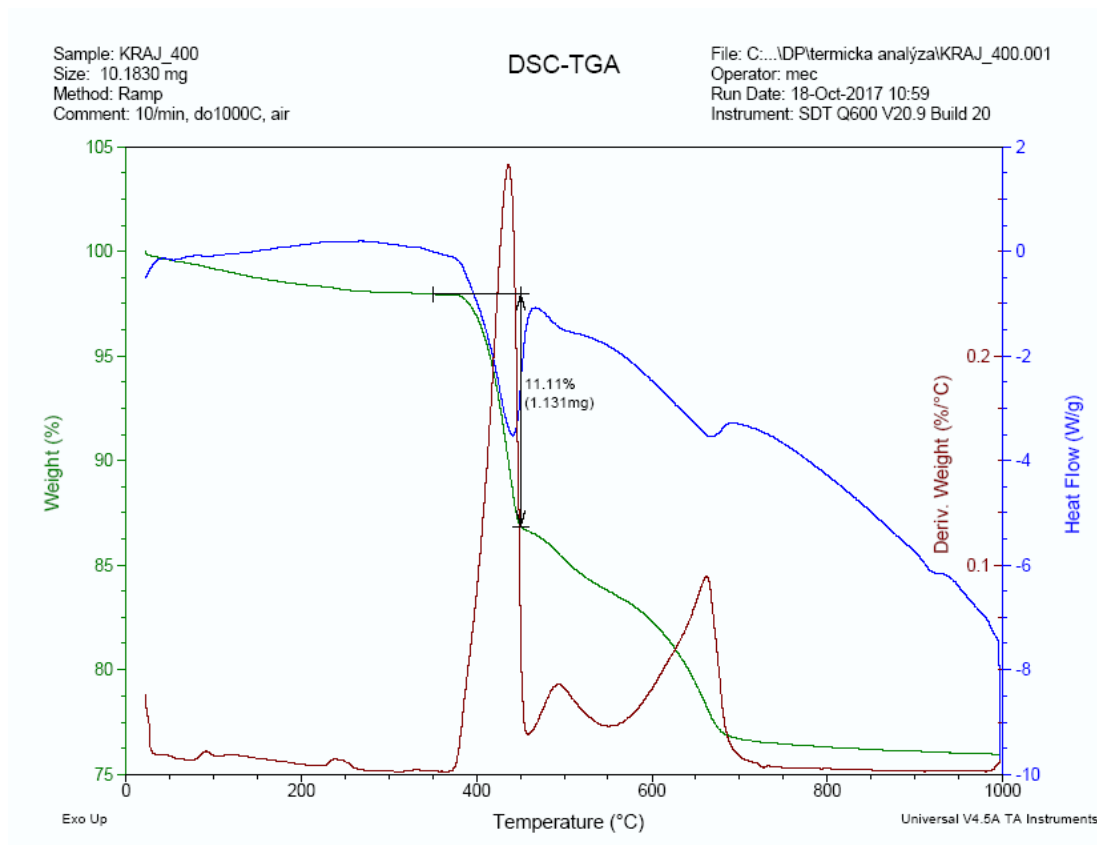
Výpočet:

$$11,11 \text{ z } 24,3 = \frac{11,11}{24,30} = 0,4572 * 100 = 45,72\% Ca(OH)_2$$

$$11,11\% \rightarrow 1,131\text{mg } (H_2O)$$

$$45,72\% \rightarrow 4,654\text{mg } (Ca(OH)_2)$$

Termickou analýzou bolo zistené percentuálne zastúpenie $Ca(OH)_2$ vo vzorke META400, ktoré činí 45,72%, čo odpovedá hmotnosti 4,65mg.



Obr. 25 Výstup z termickej analýzy, META 400 vápno/metakaolín

Pr.2 META 400 (cement/metakaolín)

Strata H_2O pri teplote 350-450°C odpovedá hmotnosti 0,799mg, čo činí 3,87% (Obr. 26). Vyjadrením 3,87% z H_2O obsiahnutej v 100% hydroxide vápenatom $Ca(OH)_2$ bolo zistené skutočné zastúpenie hydroxidu vápenatého vo vzorke.

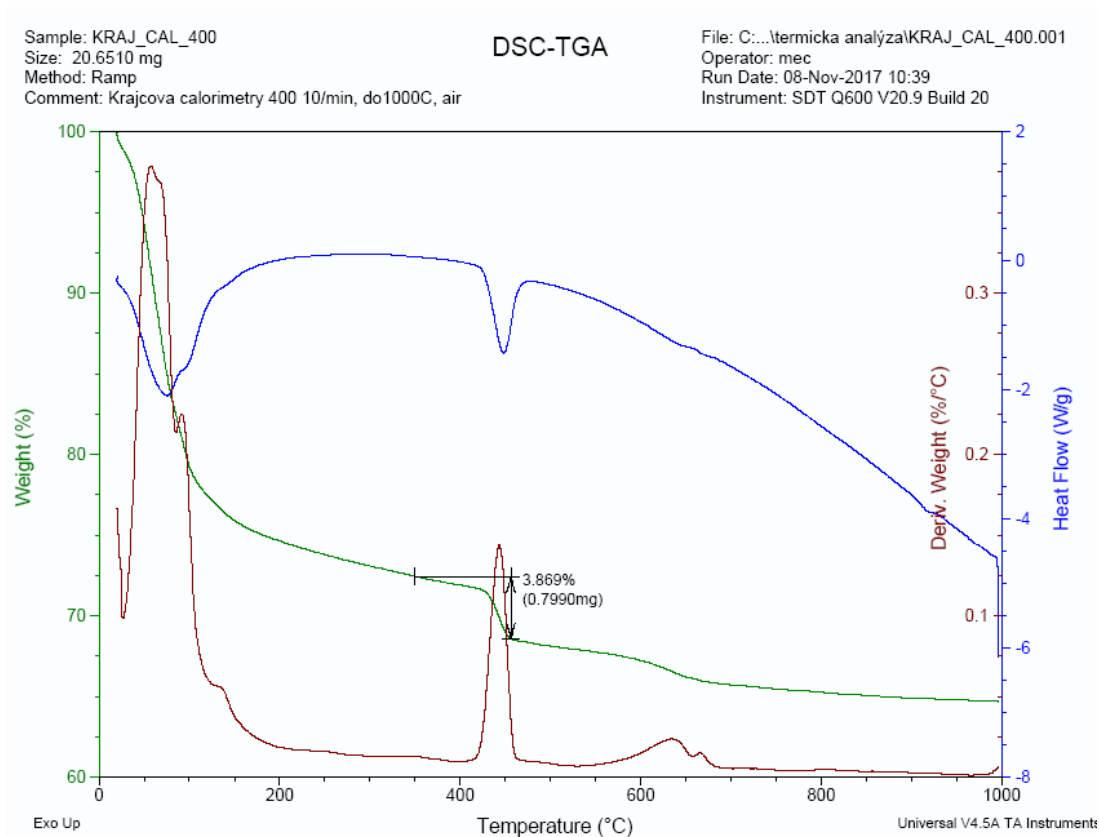
Výpočet:

$$3,87 \text{ z } 24,3 = \frac{3,87}{24,30} = 0,1593 * 100 = 15,93\% Ca(OH)_2$$

$$3,87\% \rightarrow 0,799\text{mg } (H_2O)$$

$$15,93\% \rightarrow 3,288\text{mg } (Ca(OH)_2)$$

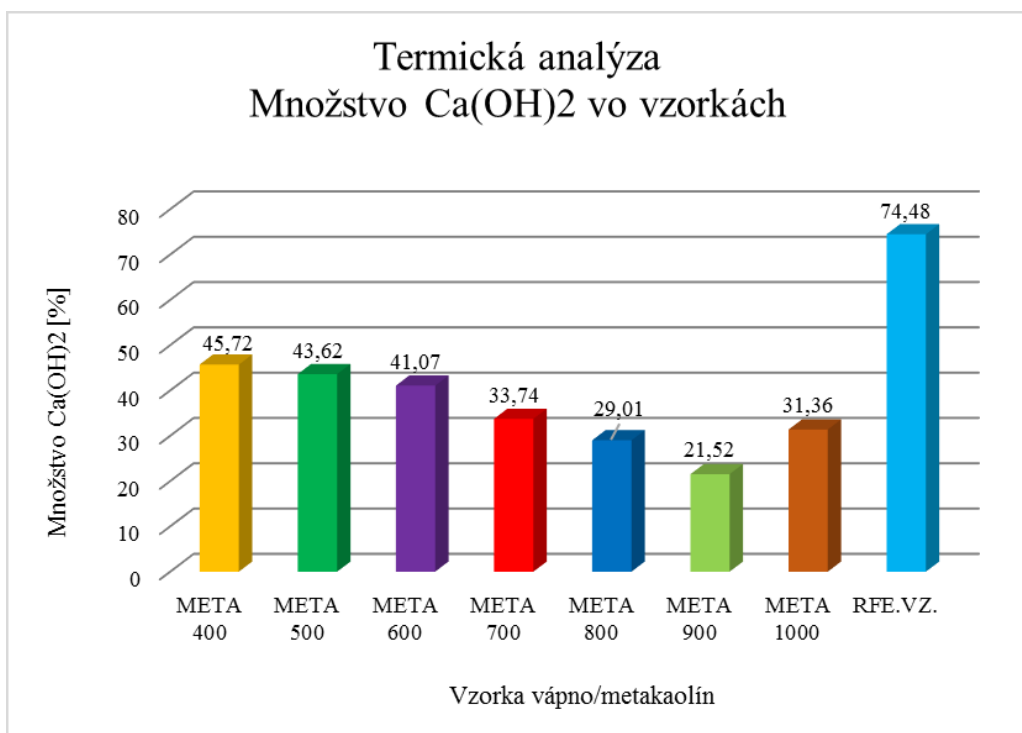
Termickou analýzou bolo zistené percentuálne zastúpenie $Ca(OH)_2$ vo vzorke META400, ktoré činí 15,93%, čo odpovedá hmotnosti 3,29mg.



Obr. 26 Výstup z termickej analýzy, META 400 cement/metakaolín

Tabuľka 20 Množstvo Ca(OH)_2 vo vzorkách vápno/metakaolín

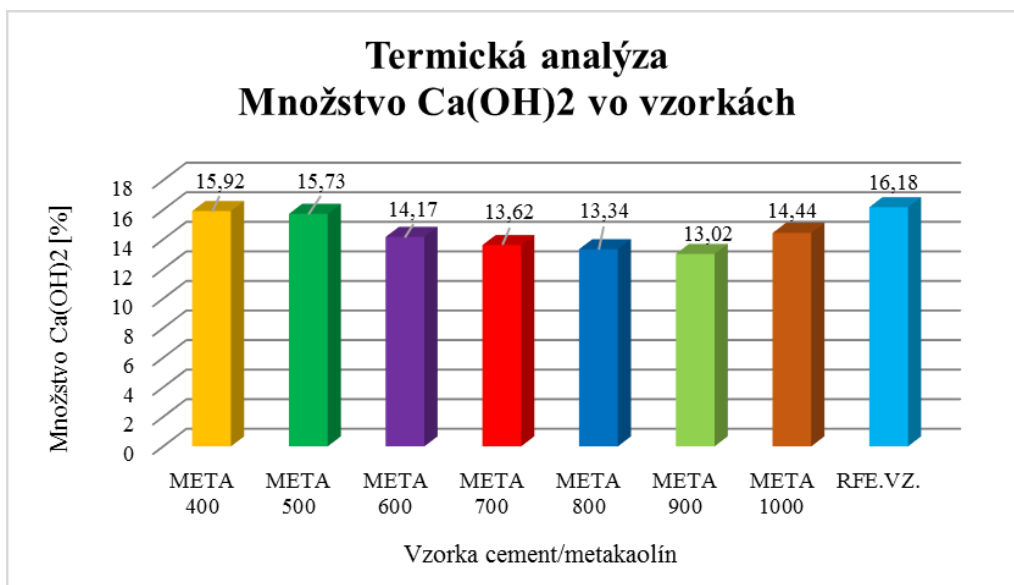
Vzorka Vápno/META	Úbytok H_2O		Množstvo Ca(OH)_2 vo vzorke	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
META 400	1,131	11,11	4,65	45,72
META 500	1,01	10,6	4,16	43,62
META 600	0,92	9,98	3,8	41,07
META 700	0,85	8,2	3,48	33,74
META 800	0,66	7,05	2,72	29,01
META 900	0,5	5,23	2,07	21,52
META 1000	0,74	7,62	3,03	31,36
RFE.VZ.	1,93	19,07	7,94	74,48



Graf 7 Množstvo Ca(OH)_2 vo vzorkách vápno/metakaolín

Tabuľka 21 Množstvo Ca(OH)_2 vo vzorkách cement/metakaolín

Vzorka CEM/META	Úbytok H_2O		Množstvo Ca(OH)_2 vo vzorke	
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
META 400	0,799	3,869	3,288	15,92
META 500	0,7804	3,822	3,21	15,73
META 600	0,7249	3,443	2,986	14,17
META 700	0,6726	3,305	2,769	13,62
META 800	0,6858	3,242	2,822	13,34
META 900	0,6237	3,163	2,567	13,02
META 1000	0,7269	3,51	2,99	14,44
RFE.VZ.	0,7528	3,932	3,098	16,18



Graf 8 Množstvo Ca(OH)_2 vo vzorkách cement/metakaolín

10 Vyhodnotenie

Puzolánová reaktivnosť a amorfný podiel vo vyrobenom metakaolíne sa skúmal pomocou vybraných metód. Metódy boli založené na skúmaní amorfného podielu v metakaolíne, na stanovení obsahu hydroxidu vápenatého vo vzorkách, na porovnaní vývinu hydratačného tepla a na porovnaní pevností stvrdlých cementových zmesí.

Praktické prevedenie skúšok zahájil výpal kaolínu Sedlec-Ia, spoločnosti Sedlecký kaolín a.s. pri teplotách 400-1000 °C v odstupoch 100 °C. Vypálený metakaolín bol následne upravený sedimentačnou metódou na približne rovnakú veľkosť častíc, aj keď následná kontrola veľkosti častíc v kapitole 8.3. toto tvrdenie vyvracá. Obe sedimentačné metódy boli založené na princípe Stokesovho vzťahu. Samotný priebeh sedimentačných metód bol veľmi časovo náročný. Nezhody v dosiahnutých výsledkoch pri určení veľkosti častíc mohol ovplyvniť tvar jednotlivých zŕn, čiže túto metódu možno označiť za nie príliš presnú. Pre presné stanovenie veľkosti častíc by bolo nutné previesť napr. laserovou difrakciou, na čo však nebolo dostatok finančných prostriedkov.

Chapelle test slúžil na určenie viazaného hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 na 1 g vyrobeného metakaolínu (Graf 2). Ako najreaktívnejší metakaolín z dosiahnutých výsledkov možno označiť META800, vypálený pri 800 °C. Veľmi podobné výsledky mal aj metakaolín, ktorý bol vypálený pri 700 °C.

Účelom Kreshkovej metódy bolo stanoviť zastúpenie amorfného oxidu kremičitého vo vzorkách. Metóda bola založená na titracii, kde stanovenie SiO_2 v metakaolíne prebiehalo na základe porovnania s dokonale rozpustným SiO_2 , ktorý sa pripravil z vodného skla. Titrovalo sa za pomoci titračného činidla (0,005 molárny roztok hydroxidu barnatého v glyceríne) a FFT. Ako titrant bol použitý glycerín, glycerín s dokonale rozpustným SiO_2 a glycerín s metakaolínom. Metódou nebolo dosiahnutých presných výsledkov, ale len orientačných. Pre lepšiu viditeľnosť dokončenej reakcie (signalizujúcej svetlo-ružovou farbou) sme sa pokúsili roztok zriediť demineralizovanou vodou no bezúčelovo. Podľa orientačných výsledkov (Tab. 15, Graf 3) v tejto metóde uspel metakaolín pri teplote výpala 800 °C, ktorý mal najväčšie zastúpenie SiO_2 .

Amorfný podiel vo vzorkách bol ďalej určený pomocou vyluhovania metakaolínu v hydroxide draselnom. Vyluhovaný a zneutralizovaný roztok kyselinou chlorovodíkovou sa prefiltroval, kde sa zbytok zachytený na filtry dal žihať. Po procese žihania bol dosiahnutý cieľ danej skúšky, hmotnostný podiel amorfného SiO_2 v metakaolíne (Tab. 16). Pri tejto metóde bol amorfný podiel podrobený chemickej analýze, pri ktorej sa preukázalo, aj zastúpenie iných prvkov, ako je draslík a Al_2O_3 (Tab. 17). Každopádne, pri tejto metóde mal najväčší obsah amorfnej fáze metakaolín, vypálený pri teplote 800 °C.

Ďalšou metódou pre posúdenie vyrobeného metakaolínu bolo zhotovenie cementových trámčekov a vyhodnotenie pevností po 28 dňoch. Skúšala sa pevnosť v ťahu za ohybu a pevnosť v tlaku (Tab.19, 20), kde najväčšia pevnosť vyšla pri vzorkách s metakaolínom vypáleným na 800 °C, 900 °C. Stojí však za zmienku, že referenčná vzorka bez prímеси metakaolínu má menšiu pevnosť ako vzorky s prímесou metakaolínu (Graf 5, 6).

Vo vzorkách bol kalorimetriou sledovaný aj vývoj hydratačného tepla po zmiešaní metakaolínu s cementom a vodou. Z výstupov kalorimetrie však nemožno posúdiť puzolánovú aktivitu, pretože vývoj hydratačného tepla jednotlivých vzoriek sa líši len zanedbateľne.

Poslednou vykonanou analýzou na vyrobenom metakaolíne bola termická analýza, ktorá sa prevádzala na vzorkách v spolupôsobení s vápno/metakaolín a cement/metakaolín. Cieľom analýzy bolo určiť zastúpenie $Ca(OH)_2$ vo vzorkách (Tab. 22, 23). Pozitívne hodnotené vzorky boli vzorky s menším obsahom $Ca(OH)_2$, pretože menší obsah svedčí o väčšom spotrebovaní $Ca(OH)_2$ pri puzolánovej reakcii, čiže reakcia by mala byť silnejšia.

Z dosiahnutých výsledkov za najlepšie hodnotený metakaolín, čo sa týka puzolanity sa považuje metakaolín, ktorý vznikol procesom výpalu pri 800 °C. V tesnej blízkosti tiež dominuje metakaolín, ktorý vznikol pri teplote výpalu 900 °C. V práci je dokázané, že pri teplote výpalu 400-500 °C sa skoro vôbec nič nedeje, puzolánová aktivita sa začala prejavovať až od 600 °C, pričom ako už bolo uvedené najlepšiu reaktivnosť má metakaolín pri teplote výpalu 800 °C a 900 °C.

11 Záver

Skušobné metódy boli založené na skúmaní amorfného podielu v metakaolíne, na stanovení obsahu hydroxidu vápenatého vo vzorkách, na porovnaní vývinu hydratačného tepla a na porovnaní pevností stvrdlých cementových zmesí. Všetky metódy boli prevádzané na vyrobenom metakaolíne z kaolínu Sedlec-Ia, spoločnosti Sedlecký kaolín a.s. Vyrobený metakaolín bol upravený na rovnakú veľkosť častíc sedimentáciou, aj keď následná kontrola veľkosti častíc v kapitole 8.3. toto tvrdenie vyvracá. Obe sedimentačné metódy boli založené na princípe Stokesovho vzťahu. Samotný priebeh sedimentačných metód bol veľmi časovo náročný. Nezhody v dosiahnutých výsledkoch pri určení veľkosti častíc mohol ovplyvniť tvar jednotlivých zrn, čiže túto metódu možno označiť za nie príliš presnú. Zastúpenie chemických prvkov vo vyrobenom metakaolíne je uvedené v tabuľke 2.

Vykonanie a dokazovanie puzolanity bolo najefektívnejšie a najrýchlejšie pri stanovení pevností stvrdlých cementových zmesí (kapitola 9.4.) a pri vyjadrení obsahu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vo vzorkách pomocou termickej analýzy (kapitola 9.6.). Ďalšie skušobné metódy boli síce pracnejšie a časovo náročnejšie, no dosiahlo sa požadovaných výsledkov.

S problematikou pri vykonaní skúšok sme sa stretli pri Kreshkovej metóde (kapitola 9.2.) kde nebolo možné s istotou posúdiť či došlo k dokončeniu reakcie (kvôli nezreteľnej signalizácii svetlo-ružovej farby), preto sú uvedené výsledky označené len ako orientačné. Pri stanovení amorfného SiO_2 rozpustením v hydroxide draselnom bola následnou chemickou analýzou zistená aj prítomnosť iných prvkov nie len SiO_2 (Tab. 17), čo mohlo zapríčiniť nedostatočné prepláchnutie vzoriek kyselinou chlorovodíkovou. Bližšie informácie k postupom a výsledkom sú zhrnuté vo vyhodnotení (kapitola 10).

Výsledky vykonaných skušobných metód sa spracovali do tabuliek a grafov pre ľahšiu orientáciu v dosiahnutých dovednostiach a postrechoch, z čoho bola pripísaná najväčšia puzolanita metakaolínu META 800 a META 900, vypálenom pri teplote 800 – 900 °C, kde bol v týchto metakaolínach zistený aj najväčší amorfný podiel.

12 Pod'akovanie

Ďakujem pánovi ing. Pavlovi Mecovi za nesmiernu ochotu pri odborných konzultáciách, za poskytnutie skúšobných vzoriek a za pomoc pri prevádzaných experimentoch. Ďakujem za možnosť využitia laboratórnych priestorov a využitia laboratórnych prístrojov, potrebných k prevádzaniu laboratórnych skúšok. Pod'akovanie tiež patrí Institutu čistých technológií ťžby a užití energetických surovín – Projekt udržiteľnosti. Identifikační kód: LO1406.

13 Zoznam použitej literatúry

- [1] Bárta, R.: *Chemie a technologie cementu*. Nakladatelství: ČSAV, 1961, 1107 s.
- [2] Dianová, E.: *Puzolány a ich reaktivita vo vápenných maltách.*, Bakalárska práca, Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2010
- [3] Hewlett, P. C., editor: *Lea's chemistry of cement and concrete*. Oxford: Elsevier, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
- [4] Kužvart, M.: *Ložiska nerudných surovin*. Nakladatelství: Academia, 1984, 439 s.
- [5] Barek, J.: *Pucolánová aktivita oxidu křemičitého*, Bakalárska práce, VÚT Brno, 2014
- [6] Taфраoui A. et al.: *Metakaolin in the formulation of UHPC*, Constr Build Mater, 2008
- [7] Thomas, M. D.: *Supplementary cementing materials in concrete*. Boca Raton: CRC Press, 2013, 190s. ISBN 978-1-4665-7298-0.
- [8] Nagrale, S. D., Hajare, H., Modak P. R.: *Utilization Of Rice Husk Ash*. 2012.
- [9] Sua-iam, G., Makul, N.: *Use of increasing amounts of bagasse ash waste to produce selfcompacting concrete by adding limestone powder waste*. Journal of Cleaner Production. 2013, vol. 57, 308-319.
- [10] Rovnaníková, P.: *Omítky. Chemické a technologické vlastnosti*. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek – STOP, 2002. 89 s. ISBN 80-86657-00-0.
- [11] Fečko, P.: *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
- [12] Lukáš, J.: *Současné trendy ve stavebnictví, betony speciálních vlastností*, Brno 2007, 98 s.
- [13] Števula, M. : *Beton, Technologie a materiály* (vliv přísad a příměsí na vlastnosti čerstvého a vyzrálého betonu) [online], 2015
- [14] Navrátilová E.: *Vliv metakaolínu na vlastnosti vápenných omítek*, Sborník příspěvku semináře, 2011, ISBN 978-80-214-4256-6.
- [15] Benešová, H., Volfová, P., Pavlíková, M.: *Stanovení pucolánové aktivity alternativních silikátových pojiv*. Sborník příspěvků semináře, vydavatelství v Brně: Vysoké učení technické v Brně, 2010, s. 5-11. ISBN 978-80-214-4064-7.

- [16] What is Metakaolin?. *Concrete Society provides Technical Information, Publications, Magazines, Membership, Advisory, Bookshop, Education* [online].
- [17] Rao F., Ramirez-Acosta, F.J., Sanchez Leija, R.J., Song S., Lopez-Valdivieo, a.,: *Stability of kaolinite dispersions in the presence of sodium and aluminium ions*. 2011, s. 38-42.
- [18] Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C. R.: *Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. Cement and Concrete Composites*. Elsevier, 2010, vol. 32, s. 121-127.
- [19] *Kremelina: zdravotné výhody pre človeka*, Informácie, ktoré inde nenájdete [online], 2016 [cit. 29.11.2017]
- [20] *textura vulkanické tufy v Pompejích* – Stock Fotografie, Depositphotos [online]
- [21] *Diatomit (kremelina)*, 2004. [cit. 29.11.2017]
- [22] ČSN EN 450-1 *Popílek do betonu - Část 1*, r. 2013, 28 stran
- [23] ASTM C618-12, *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [24] Kráska, čo spaluje-Časopis Quark. Časopis Quark – Magazín o vede a technike, [online] 2017, [cit. 29.11.2017]
- [25] NFP 18-513 – *Pozzolonic Addition For Concrete-Metakaolin-Definitions*, Specifications and Conformity Criteria, 2009
- [26] Kaolinite Stock Photo, Royalty Free Image: 66728053 - Alamy. *Alamy – Stock Photos, Stock Images & Vectors* [online]. Copyright © 2017 Alamy Ltd. All rights reserved. [cit. 29.11.2017]. Dostupné z: <http://www.alamy.com/stock-photo-kaolinite-66728053.html>
- [27] *RSC Publishing Home – Chemical Science Journals, Books and Databases* [online].
- [28] *Kaolinit* – Wikipedia. [online]. Dostupné z: <https://sv.wikipedia.org/wiki/Kaolinit>
- [29] Document Moved. *Document Moved* [online]. Dostupné z: <http://www.sedlecky-kaolin.cz>
- [30] *Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach* [online]. Copyright © [cit. 29.11.2017].
- [31] Payá, J., Monzó, Borrachero, M. V., Mellado, A., Ordonez, L. M.: *Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method*, *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, 31(2), 227-231
- [32] ČSN EN 196-5 – *Metody zkoušení cementu – Část 5: Zkoušení pučolanity pučolanových cementů*, Český normalizační institut, Praha, 2011

14 Zoznam tabuliek

Tabuľka 1 Vyjadrenie úbytku po procese výpalu	27
Tabuľka 2 Chemické zloženie vyrobeného metakaolínu	26
Tabuľka 3 Hustota metakaolínu, pri rôznych stupňoch výpalu	27
Tabuľka 4 Doby sadania metakaolínu.....	29
Tabuľka 5 Hodnoty pre vyjadrenie Stokesovho vzťahu	30
Tabuľka 6 Podiel frakcií pre META 400.....	31
Tabuľka 7 Podiel frakcií pre META 500.....	31
Tabuľka 8 Podiel frakcií pre META 600.....	32
Tabuľka 9 Podiel frakcií pre META 700.....	32
Tabuľka 10 Podiel frakcií pre META 800.....	32
Tabuľka 11 Podiel frakcií pre META 900.....	32
Tabuľka 12 Podiel frakcií pre META 1000.....	33
Tabuľka 13 Zloženie skúšobných vzoriek pre Chapelle test.....	34
Tabuľka 14 Množstvo viazaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na 1g puzolánu	37
Tabuľka 15 Zastúpenie SiO_2 vo vzorkách – Kreshkova metóda.....	40
Tabuľka 16 Zastúpenie amorfného podielu (rozpuštením v KOH)	43
Tabuľka 17 Chemická analýza amorfného podielu.....	44
Tabuľka 18 Receptúry pre zhotovenie trámčekov	45
Tabuľka 19 Zaznamenané hodnoty, pevnosť v ťahu za ohybu	48
Tabuľka 20 Zaznamenané hodnoty, pevnosť v tlaku	49
Tabuľka 21 Zloženie vzoriek podrobených kalorimetrii.....	50
Tabuľka 22 Množstvo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vo vzorkách vápno/metakaolín	55
Tabuľka 23 Množstvo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vo vzorkách cement/metakaolín	56

15 Zoznam obrázkov

Obr. 1 Textúra vulkanickej tufy [20]	12
Obr. 2 Diatomit (kremelina) [21]	13
Obr. 3 Systém elektrostatických odlučovačov [24]	15
Obr. 4 Silikátové vrstvy kaolinitu [26].....	19
Obr. 5 Kryštálová štruktúra kaolinitu [27]	20
Obr. 6 Kaolinit [28].....	21
Obr. 7 Výstup z termickej analýzy kaolínu Sedlec-Ia.....	24
Obr. 8 Proces výpalu	25
Obr. 9 Priebeh sedimentácie.....	29
Obr. 10 Andreasenova pipeta	31
Obr. 11 Filtrácia	34
Obr. 12 Sušenie zvyšku na filtry (využitie pri termickej analýze)	35
Obr. 13 Sfarbenie filtrátu po pridaní FFT	36
Obr. 14 Ukončenie reakcie.....	36
Obr. 15 Metakaolín s glyceínom (pred pridaním Ba(OH) ₂)	39
Obr. 16 Metakaolín s glyceínom (po pridaní Ba(OH) ₂)	39
Obr. 17 Filtrácia (zmes metakaolínu a hydraxidu draselného)	42
Obr. 18 Zachytená amorfná fáza metakaolínu na filtračnom papieri.....	42
Obr. 19 Amorfný podiel po procese žihania	42
Obr. 20 Spektrometer	44
Obr. 21 Naplnená forma cementovou zmesou	45
Obr. 22 Skúšanie pevností v ťahu za ohybu.....	46
Obr. 23 Skúšanie pevnosti v tlaku.....	47
Obr. 24 Výstup z kalorimetrie.....	51
Obr. 25 Výstup z termickej analýzy, META 400 vápno/metakaolín.....	53
Obr. 26 Výstup z termickej analýzy, META 400 cement/metakaolín	54

16 Zoznam grafov

Graf 1 Úbytok po procese výpalu	26
Graf 2 Množstvo Ca(OH)_2 viazaného na 1 g puzolánu	37
Graf 3 Amorfný podiel SiO_2 - Kreshkova metóda	40
Graf 4 Amorfný podiel - rozpustením v KOH	43
Graf 5 Pevnosť v ťahu za ohybu	48
Graf 6 Pevnosť v tlaku	49
Graf 7 Množstvo Ca(OH)_2 vo vzorkách vápno/metakaolín	55
Graf 8 Množstvo Ca(OH)_2 vo vzorkách cement/metakaolín	56

17 Zoznam rovníc a vzorcov

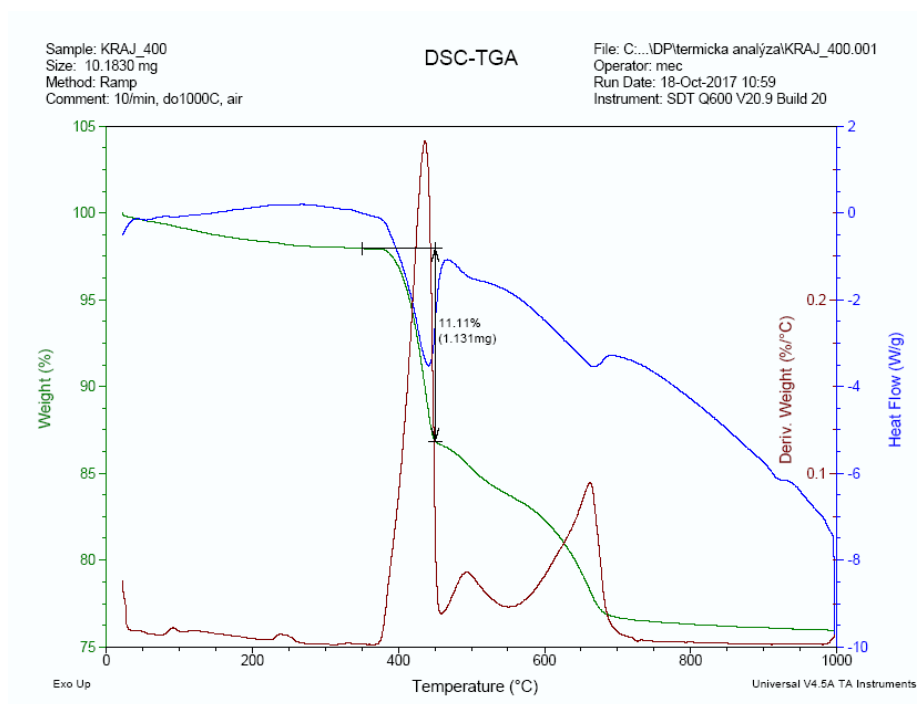
Rovnica: reakcie puzolánov s hydroxidom (1).....	26
Rovnica: proces výpalu kaolínu (2)	25
Vzorec: výpočet hustoty pyknometricky (3)	27
Vzorec: doba sadania častíc (Stokesov vzťah) (4)	28
Vzorec: Stokesov vzťah (4).....	30
Vzorec: podiel frakcie pre veľkosť častíc d_1 (5).....	30
Vzorec: podiel frakcie pre veľkosť častíc d_2 (6).....	30
Vzorec: podiel frakcie pre veľkosť častíc d_3 (7).....	30
Rovnica: priebeh titračnej reakcie – Chapelle test (8)	35
Vzorec: kvantifikácia viazaného Ca(OH)_2 na 1 g puzolánu (9)	35
Vzorec: amorfný podiel – Kreshkova metóda (10)	40
Vzorec: pevnosť v ťahu za ohybu (11).....	37
Vzorec: pevnosť v tlaku (12).....	47
Rovnica: rozklad Ca(OH)_2 (13)	52

18 Zoznam príloh

Príloha 1 Výstup termickej analýzy vápno/META400	67
Príloha 2 Výstup termickej analýzy vápno/META500	67
Príloha 3 Výstup termickej analýzy vápno/META600	68
Príloha 4 Výstup termickej analýzy vápno/META700	68
Príloha 5 Výstup termickej analýzy vápno/META800	69
Príloha 6 Výstup termickej analýzy vápno/META900	69
Príloha 7 Výstup termickej analýzy vápno/META1000	70
Príloha 8 Výstup termickej analýzy ref.vz. (vápno).....	70
Príloha 9 Výstup termickej analýzy cement/META400	71
Príloha 10 Výstup termickej analýzy cement/META500	71
Príloha 11 Výstup termickej analýzy cement/META600	72
Príloha 12 Výstup termickej analýzy cement/META700	72
Príloha 13 Výstup termickej analýzy cement/META800	73
Príloha 14 Výstup termickej analýzy cement/META900	73
Príloha 15 Výstup termickej analýzy cement/META1000	74
Príloha 16 Výstup termickej analýzy ref.vz. (cement).....	74

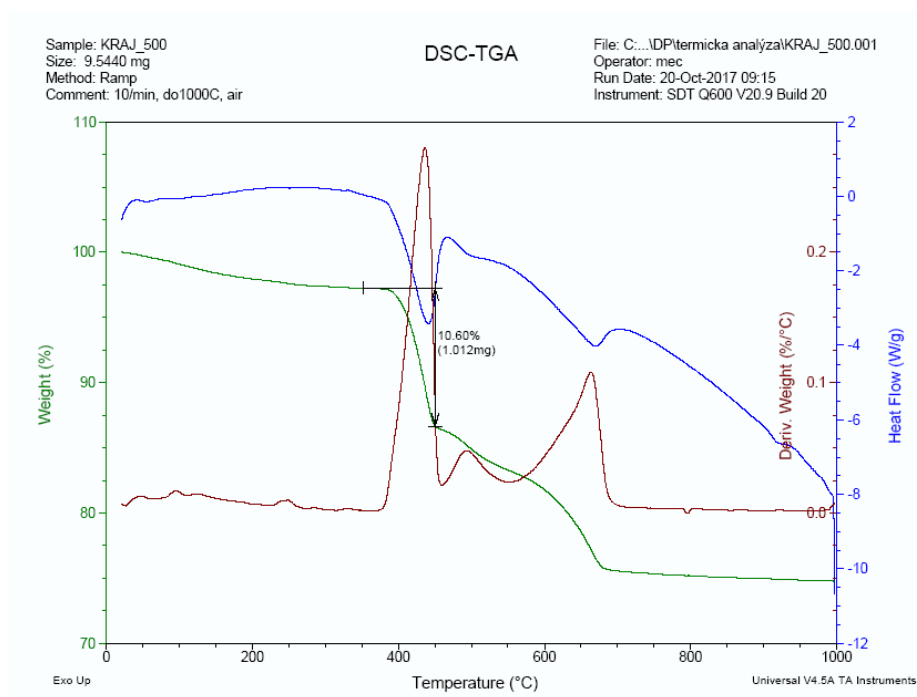
Príloha 1:

Príloha 1 Výstup termickej analýzy vápno/META400



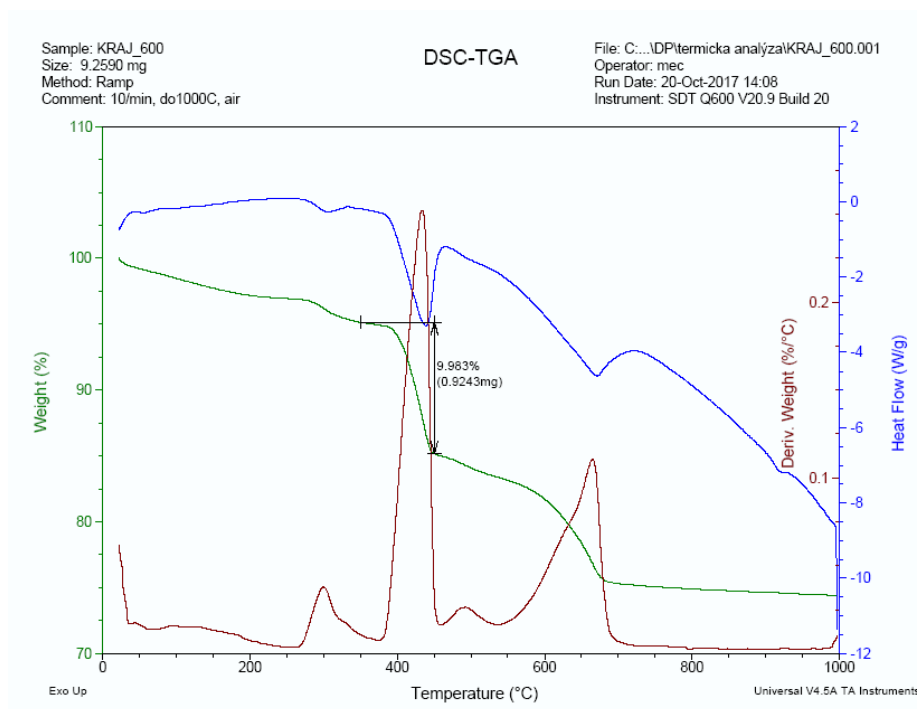
Príloha 2:

Príloha 2 Výstup termickej analýzy vápno/META50



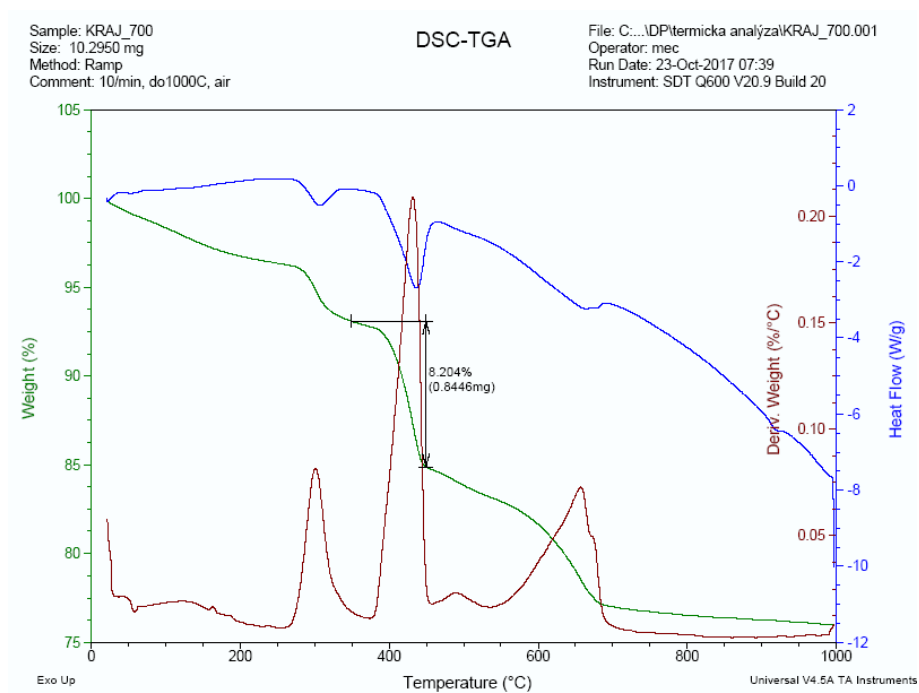
Príloha 3:

Príloha 3 Výstup termickej analýzy vápna/META600



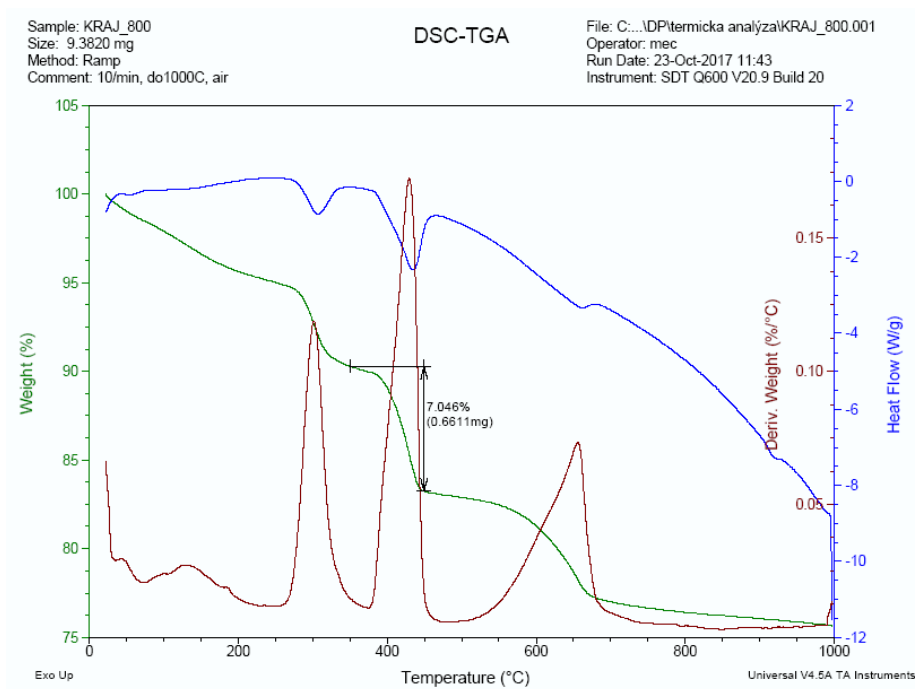
Príloha 4:

Príloha 4 Výstup termickej analýzy vápna/META700



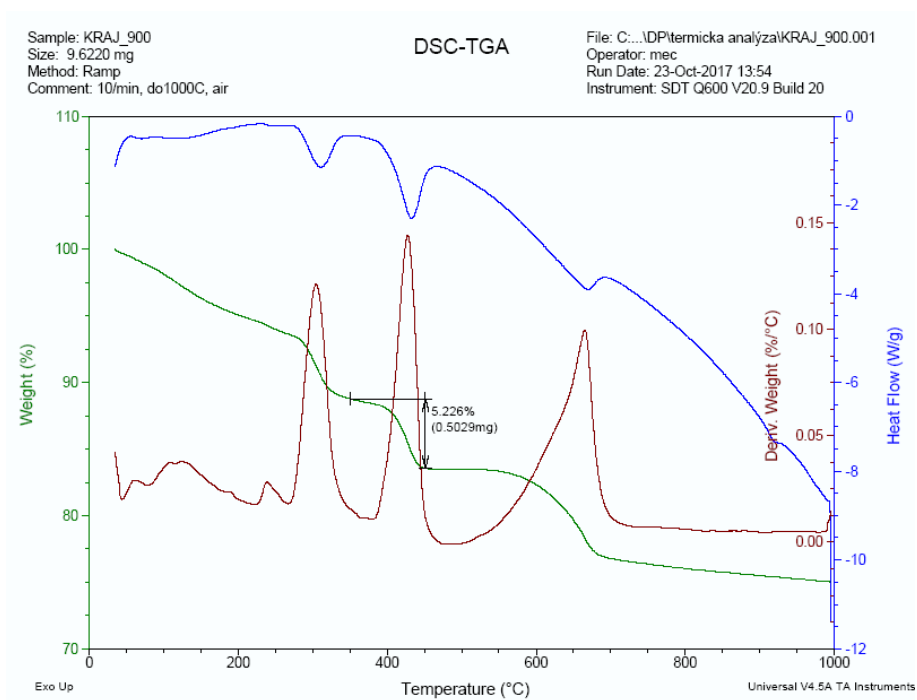
Príloha 5:

Príloha 5 Výstup termickej analýzy vápna/META800



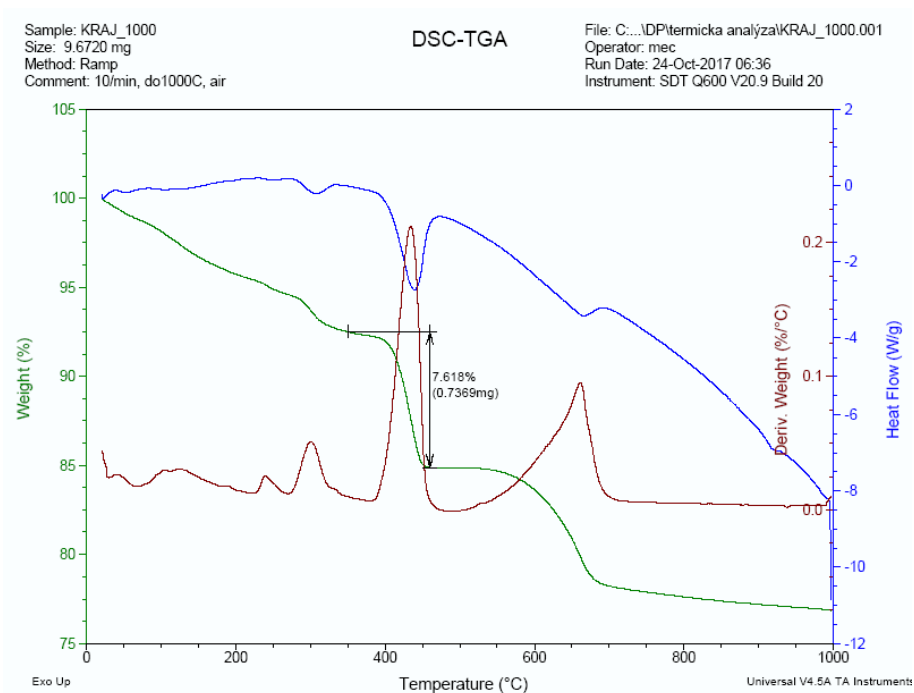
Príloha 6:

Príloha 6 Výstup termickej analýzy vápna/META900



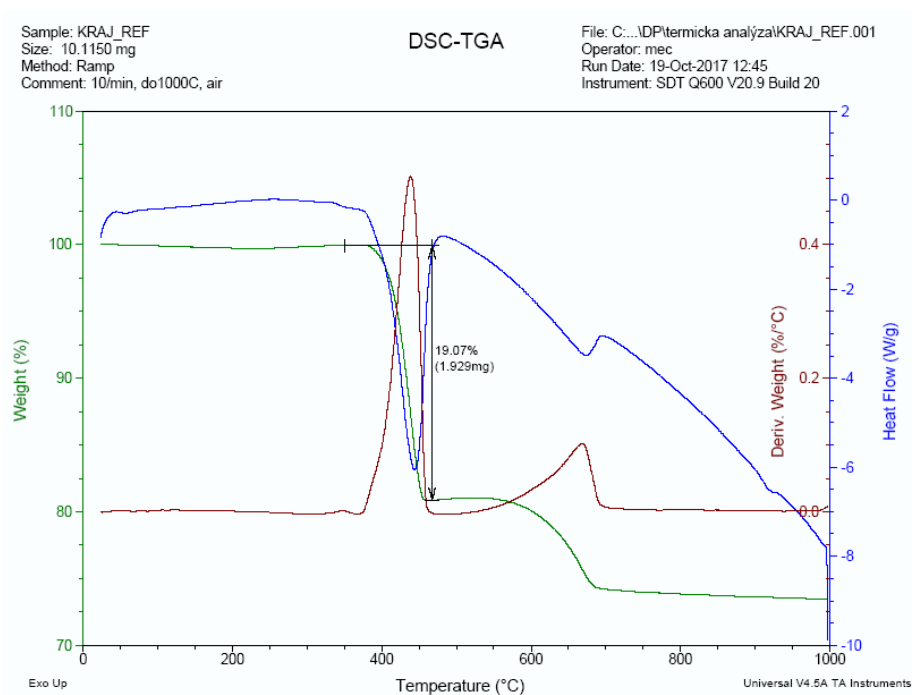
Príloha 7:

Príloha 7 Výstup termickej analýzy vápno/META1000



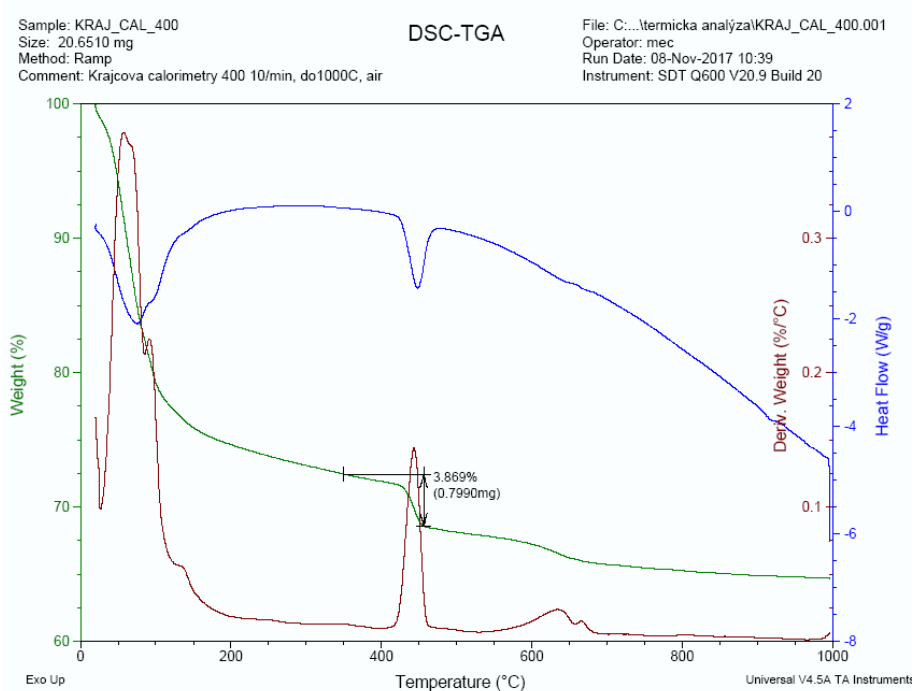
Príloha 8:

Príloha 8 Výstup termickej analýzy ref.vz. (vápno)



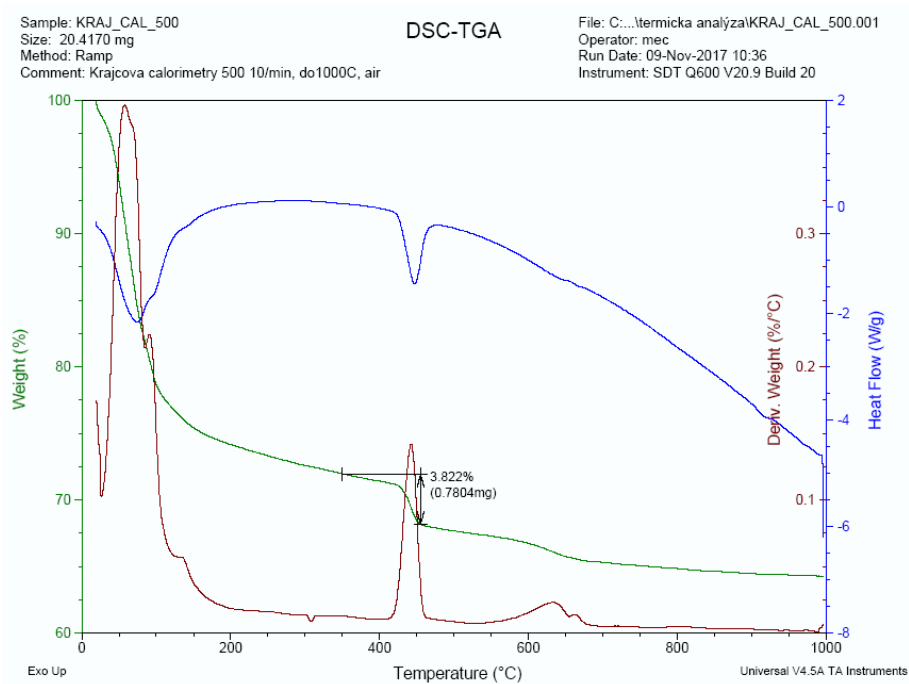
Príloha 9:

Príloha 9 Výstup termickej analýzy cement/META400



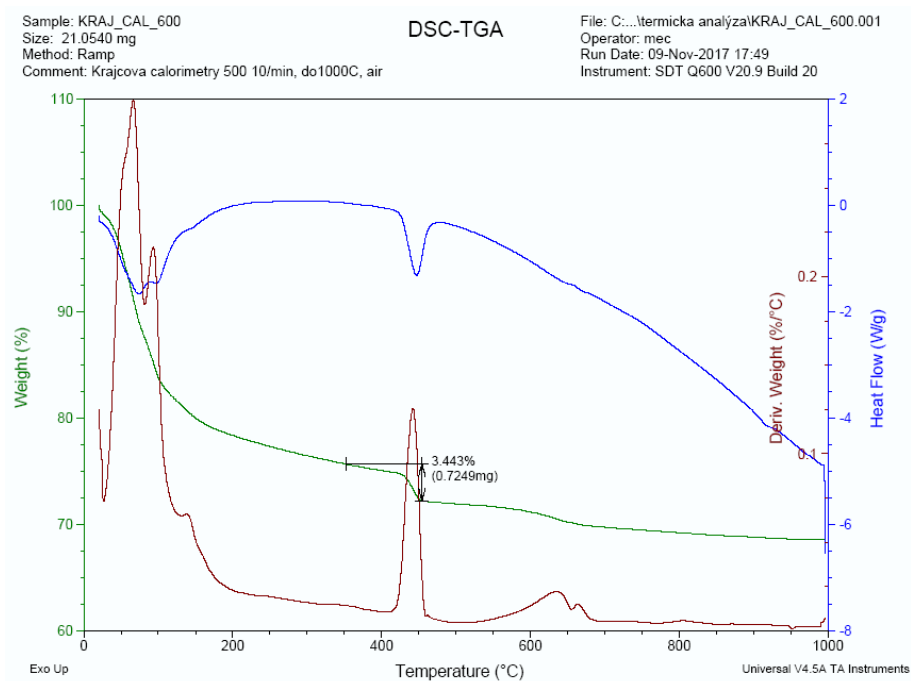
Príloha 10:

Príloha 10 Výstup termickej analýzy cement/META500



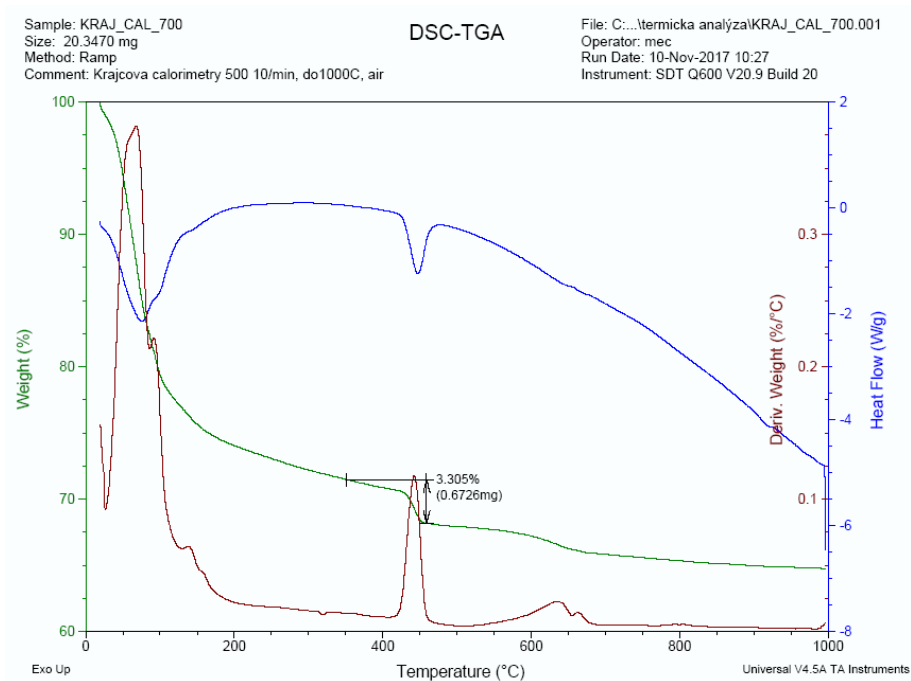
Príloha 11:

Príloha 11 Výstup termickej analýzy cement/META600



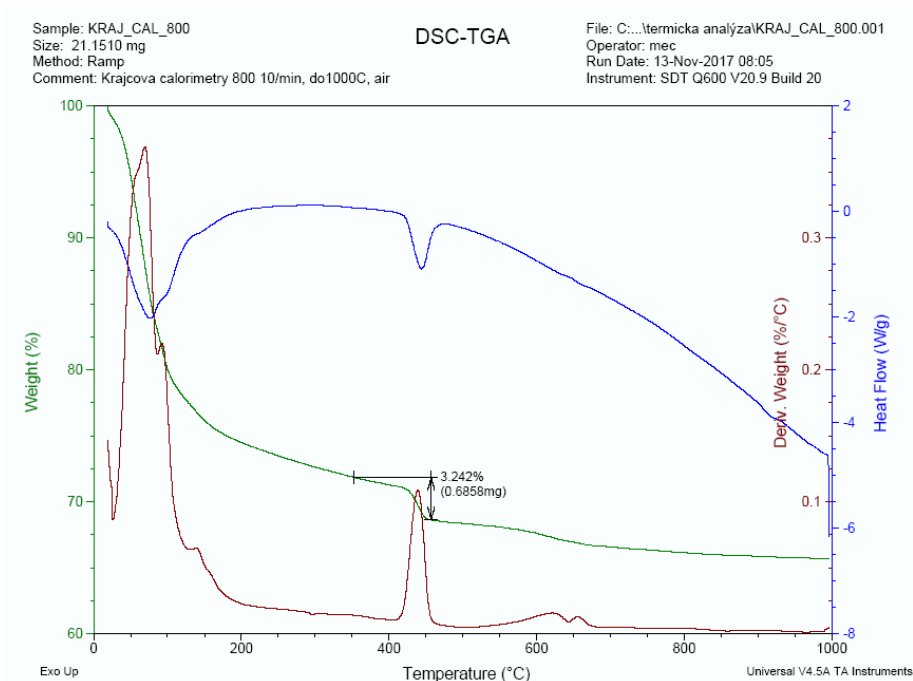
Príloha 12:

Príloha 12 Výstup termickej analýzy cement/META700



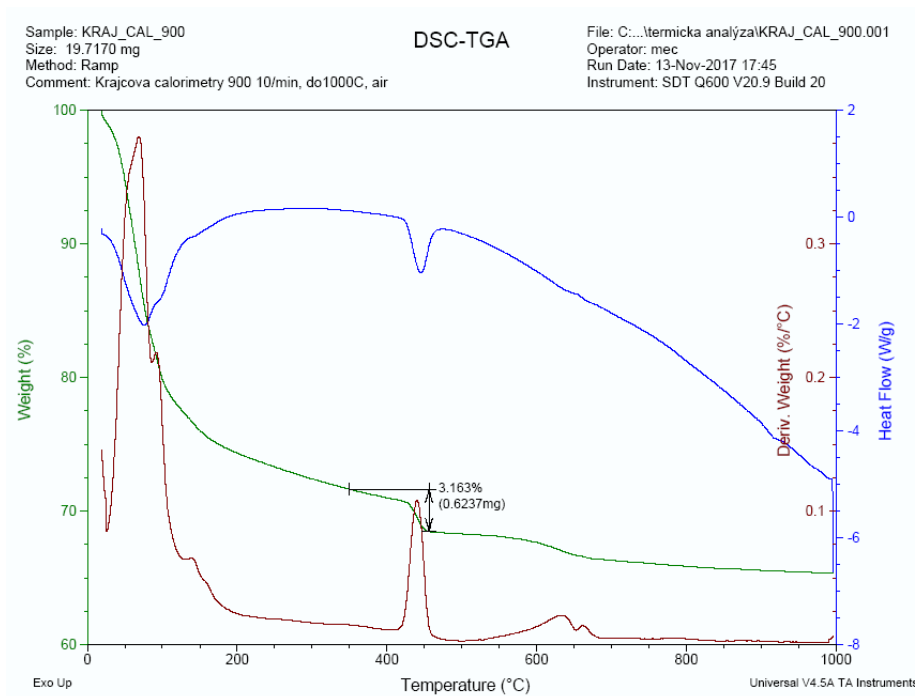
Príloha 13:

Príloha 13 Výstup termickej analýzy cement/META800



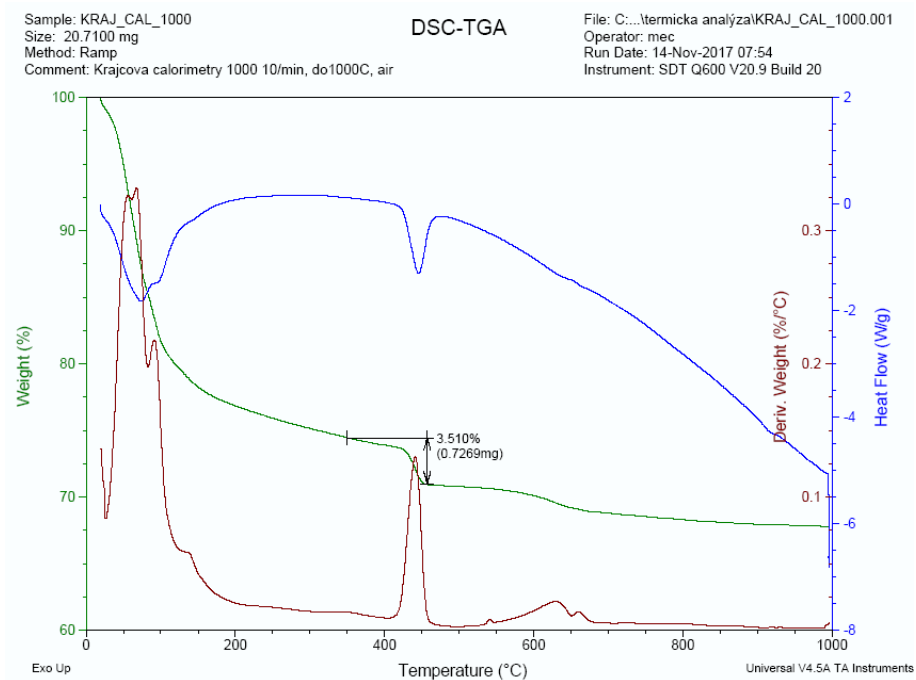
Príloha 14:

Príloha 14 Výstup termickej analýzy cement/META900



Príloha 15:

Príloha 15 Výstup termickej analýzy cement/META1000



Príloha 16:

Príloha 16 Výstup termickej analýzy ref.vz. (cement)

